

Étude optique des propriétés électroniques et phononiques de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$

par

Pierre Dufour

Thèse présentée au Département de physique en vue
de l'obtention du grade de docteur ès sciences (Ph. D.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, juillet 1996



National Library
of Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services Branch

Direction des acquisitions et
des services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa, Ontario
K1A 0N4

395, rue Wellington
Ottawa (Ontario)
K1A 0N4

Your file *Votre référence*

Our file *Notre référence*

The author has granted an irrevocable non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of his/her thesis by any means and in any form or format, making this thesis available to interested persons.

L'auteur a accordé une licence irrévocable et non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de sa thèse de quelque manière et sous quelque forme que ce soit pour mettre des exemplaires de cette thèse à la disposition des personnes intéressées.

The author retains ownership of the copyright in his/her thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège sa thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

ISBN 0-612-15421-1

Canada

SOMMAIRE

Nous avons utilisé les spectroscopies infrarouge et Raman pour étudier les phonons et les transitions entre les niveaux d'énergies électroniques associés aux électrons f du néodyme dans les composés de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$.

L'étude des phonons a été faite avec un objectif de caractérisation des échantillons. L'observation de bandes secondaires nous a permis de déduire l'existence de régions dont la structure est modifiée et contient une quantité importante de défauts.

L'étude des niveaux associés aux électrons 4f du Nd^{3+} constitue le cœur de nos travaux. Nous avons, dans un premier temps, démontré la possibilité d'observer ces transitions électroniques, par spectroscopies Raman et infrarouge. L'ensemble des niveaux observés par spectroscopie Raman a permis d'obtenir des valeurs fiables pour les paramètres du champ cristallin. Ces mesures ont aussi permis d'observer la levée de dégénérescence des niveaux électroniques du néodyme par l'interaction d'échange avec le cuivre ainsi que la cascade de transitions magnétiques existant dans le Nd_2CuO_4 (NCO).

L'étude par spectroscopie infrarouge des transitions électroniques a permis d'établir la présence d'atomes d'oxygène dans la structure du NCO sous la forme de défauts interstitiels. Ces résultats sont confirmés par les mesures Raman.

Les mesures Raman sur les échantillons dopés ont aussi confirmé qu'il y avait persistance du magnétisme à des concentrations en cérium où la supraconductivité existe.

REMERCIEMENTS

Je remercie le professeur Serge Jandl pour son encadrement et son support tant technique que moral.

Je remercie aussi les techniciens Jules Rousseau et Mario Castonguay, ainsi que l'ingénieur Daniel Auger, pour leur support technique et leur diligence lors de bris d'appareils ainsi que pour la fabrication de nouvelles composantes nécessaires aux expériences.

Je tiens à remercier le professeur Manuel Cardona et le docteur Christian Thomsen pour leur accueil chaleureux et leur encadrement lors de mon séjour à Stuttgart, à l'institut Max-Planck pour l'étude des solides.

Je remercie aussi le Dr Vladimir Nekvasil pour sa collaboration qui nous a été précieuse.

Sans les cristaux fournis par les Dr Piñol, Fontcuberta et Changkang, les mesures n'auraient pas été possibles : je les remercie donc chaleureusement.

Je remercie enfin les organismes suivants : le CRPS, le CRSNG et le FCAR pour leur contribution au financement de mes recherches.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE.....	ii
REMERCIEMENTS.....	iii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES TABLEAUX.....	vii
LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES ANNEXES	xii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 - PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES COMPOSÉS DE $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$...	4
1.1 Croissance et structure cristalline	4
1.2 Diagramme de phases	5
1.3 Évolution structurelle.....	10
1.3.1 Évolution des paramètres du réseau	10
1.3.2 Conductivité en courant continu et effet Hall	11
1.3.3 Symétrie du gap.....	13
CHAPITRE 2 - PHONONS DANS LE $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$	14
2.1 Objectifs de l'étude.....	14
2.2 Analyse de groupe	16
2.3 Phases parasites	18
2.4 Phonons Raman.....	19

2.4.1 Diffusion Raman par des phonons	19
2.4.2 Expérimentation	19
2.4.3 Résultats et analyse.....	22
2.5 Phonons infrarouges	32
2.5.1 Réflectivité	32
2.5.2 Expérimentation	35
2.5.3 Résultats et analyse.....	38
CHAPITRE 3 - CHAMP CRISTALLIN DANS LE $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$	44
3.1 Introduction.....	44
3.1.1 Théorie du champ cristallin	44
3.1.2 Structure magnétique.....	47
3.2 Études Raman.....	49
3.2.1 Résultats connus.....	49
3.2.2 Expérimentation	53
3.2.3 Résultats.....	53
3.2.4 Analyse.....	56
3.3 Études infrarouges	62
3.3.1 Expérimentation	62
3.3.2 Résultats et analyse.....	64
CONCLUSIONS	77
ANNEXE 1 - ANALYSE DE GROUPE.....	80

A1.1 Modes phononiques Raman et infrarouges	80
A1.2 Transitions entre les niveaux des 3 électrons f du Nd ³⁺	83
ANNEXE 2- FIGURES	86
BIBLIOGRAPHIE.....	144

LISTE DES TABLEAUX

2.1	Modes Raman des phases secondaires pouvant être présentes dans le $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$	18
2.2	Configurations expérimentales permettant d'observer uniquement les modes ayant la symétrie indiquée.....	22
3.1	Combinaisons des sources, séparatrices et détecteurs utilisés lors des mesures de réflectance présentées dans ce chapitre.....	63
3.2	Transitions vibroniques dans le Nd_2CuO_4 non réduit.....	69
3.3	Transitions inexplicées dans le Nd_2CuO_4 non réduit.....	72
3.4	Transitions à partir de niveaux excités dans le Nd_2CuO_4 non réduit.....	74
3.5	Niveaux d'énergie des électrons f du néodyme observés par spectroscopie Raman, spectroscopie infrarouge et niveaux prédits par la théorie.....	76
A1.1	Caractères des représentations réductibles des modes de vibration du NCO.....	82

LISTE DES FIGURES

1.1	Structure T' du Nd_2CuO_4	86
1.2	Diagramme de phase simpliste pour le $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$	87
1.3	Évolution des paramètres décrivant la cellule du $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ en fonction de la proportion de cérium.....	88
2.1	Schéma du montage utilisé pour les mesures de diffusion Raman.....	89
2.2	Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.965}\text{Ce}_{0.035}\text{CuO}_4$ pour la configuration (XX) à différentes températures	90
2.3	Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.965}\text{Ce}_{0.035}\text{CuO}_4$ pour la configuration (XZ) à différentes températures	91
2.4	Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.965}\text{Ce}_{0.035}\text{CuO}_4$ pour la configuration (ZZ) à différentes températures	92
2.5	Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.94}\text{Ce}_{0.06}\text{CuO}_4$ pour la géométrie (Z*)	93
2.6	Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.93}\text{Ce}_{0.07}\text{CuO}_4$ pour la géométrie (ZZ)	94
2.7	Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ pour la géométrie (ZZ)	95
2.8	Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.835}\text{Ce}_{0.165}\text{CuO}_4$ pour la géométrie (ZZ).....	96
2.9	Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.93}\text{Ce}_{0.07}\text{CuO}_4$ pour la géométrie (XX)	97
2.10	Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ pour la géométrie (XX)	98
2.11	Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.835}\text{Ce}_{0.165}\text{CuO}_4$ pour la géométrie (XX).....	99
2.12	Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.93}\text{Ce}_{0.07}\text{CuO}_4$ pour la géométrie (XZ).....	100
2.13	Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ pour la géométrie (XZ).....	101
2.14	Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.835}\text{Ce}_{0.165}\text{CuO}_4$ pour la géométrie (XZ)	102
2.15	Fréquence du mode A_{1g} à 15K en fonction de la quantité de Ce, x, dans les composés de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$	103

2.16	Fréquence du mode A_{1g} en fonction de la température pour différentes compositions dans le $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$	104
2.17	Dépendance en température du mode B_{1g} pour différentes compositions dans le $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$	105
2.18	Dépendance en température de la largeur du mode B_{1g} pour différentes compositions dans le $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$	106
2.19	Dépendance en température du mode E_g observé près de 484 cm^{-1}	107
2.20	Schéma de l'interféromètre Bomem Da3.....	108
2.21	Réflectance du Nd_2CuO_4 pour de la lumière polarisée parallèlement à l'axe a du cristal.....	109
2.22	Conductivité du Nd_2CuO_4 selon l'axe a obtenue par inversion de Kramers-Krönig du spectre de réflectance à 14K.....	110
2.23	Absorption longitudinale du Nd_2CuO_4 selon l'axe a obtenue par inversion de Kramers-Krönig du spectre de réflectance à 14K.....	111
2.24	Réflectance du Nd_2CuO_4 pour de la lumière polarisée parallèlement à l'axe c du cristal.....	112
2.25	Conductivité du NCO selon l'axe c obtenue par inversion de Kramers-Krönig du spectre de réflectance à 14K.....	113
2.26	Absorption longitudinale du NCO selon l'axe c obtenue par inversion de Kramers-Krönig du spectre de réflectance à 14K.....	114
2.27	Fréquence du mode A_{2u} du Nd_2CuO_4 près de 138 cm^{-1} en fonction de la température	115
2.28	Fréquence du mode A_{2u} du Nd_2CuO_4 près de 280 cm^{-1} en fonction de la température	116
2.29	Fréquence du mode A_{2u} du Nd_2CuO_4 près de 514 cm^{-1} en fonction de la température	117
2.30	Fréquence du mode E_u du Nd_2CuO_4 près de 133 cm^{-1} en fonction de la température	118
2.31	Fréquence du mode E_u du Nd_2CuO_4 près de 314 cm^{-1} en fonction de la température	119

2.32	Fréquence du mode E_u du Nd_2CuO_4 près de 358 cm^{-1} en fonction de la température	120
2.33	Fréquence du mode E_u du Nd_2CuO_4 près de 516 cm^{-1} en fonction de la température	121
2.34	Réflectance du $Nd_{1.965}Ce_{0.035}CuO_4$, pour les polarisations parallèles et perpendiculaires au plan d'incidence	122
2.35	Réflectance du $Nd_{1.965}Ce_{0.035}CuO_4$ à 15K en fonction de la fréquence	123
2.36	Réflectance du $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ à 8K en fonction de la fréquence.....	124
2.37	Conductivité optique, à 15K, des échantillons de NCCO avec $x=0.035$ et $x=0.06$	125
3.1	Schéma qualitatif de la structure de niveaux des électrons 4f du Nd^{3+}	126
3.2	Structures magnétiques du NCO	127
3.3	Spectres Raman, pour le NCO non réduit, des doublets observés autour de 2000 cm^{-1}	128
3.4	Transitions Raman entre niveaux du champ cristallins près de 4000 cm^{-1} , pour le NCO non réduit.....	129
3.5	Amplitude du pic à 1999 cm^{-1} normalisée avec l'amplitude du pic à 1993 cm^{-1} ..	130
3.6	Mi-largeur à mi-hauteur des deux composantes du doublet à 2000 cm^{-1}	131
3.7a	Fréquences des deux composantes du doublet à 2000 cm^{-1} en fonction de la température	132
3.7b	Différence de fréquences entre les deux composantes du doublet à 2000 cm^{-1} en fonction de la température	132
3.8	Transitions intermultiplets du NCO non réduit aux environs de 5900 cm^{-1} , à 300K	133
3.9	Transitions intermultiplets du NCO non réduit aux environs de 6500 cm^{-1} , à 300K	134
3.10	Transitions intermultiplets du NCO non réduit entre 2500 et 7500 cm^{-1} , à 15K.	135

3.11	Transitions intermultiplets du NCO non réduit aux environs de 4000 cm^{-1} , à 300K	136
3.12	Comportement en température des bandes à 6588 et 6555 cm^{-1}	137
3.13	Comportement en température de l'amortissement de la bande à 6555 cm^{-1}	138
3.14	Transitions intermultiplets aux environs de 2000 cm^{-1} , à 4.2K pour le NCO non réduit	139
3.15	Transitions intermultiplets aux environs de 3940 cm^{-1} , pour le NCO à 4.2K après réduction	140
3.16	Transition intermultiplet à 4340 cm^{-1} , pour le NCO à 4.2K après réduction	141
3.17	Illustration de la disparition des bandes après réduction.....	142
3.18	Illustration de l'apparition d'une structure de doublets sur les spectres à la température de 80K	143

LISTE DES ANNEXES

1	ANALYSE DE GROUPE.....	80
1	FIGURES.....	86

INTRODUCTION

Kamerlingh-Onnes a observé le phénomène de la supraconductivité, pour la première fois, en 1911. Cette découverte a généré une somme considérable de travaux, tant au plan expérimental que théorique. Ces travaux aboutissent en 1957 à la théorie de Bardeen Cooper et Schrieffer qui explique le phénomène de la supraconductivité à partir d'un couplage entre les électrons et les phonons. À cause des températures de transitions (T_c) très faibles ($< 25K$), les applications sont toutefois restées confinées aux laboratoires de physique (aimants, squids) et à certains domaines, comme la médecine, où les coûts ne sont pas toujours une restriction.

En 1986, Bednorz et Müller ont découvert une nouvelle famille de supraconducteurs. Ces composés ayant des températures de transition supraconductrice supérieures à tout ce qui était connu, ils ont été nommés les supraconducteurs à haute température critique (SHTC). En 1987, Bednorz et Müller ont obtenu le prix Nobel pour ces travaux. Plusieurs de ces nouveaux matériaux ayant des températures de transition supraconductrice supérieures à 77K (la température de l'azote liquide), les physiciens pouvaient entrevoir une quantité considérable d'applications à des coûts raisonnables. Des possibilités de financement accrues accompagnaient le nombre élevé d'applications potentielles. La découverte de Bednorz et Müller a donc généré et génère encore une quantité phénoménale de recherches.

Toutefois, malgré la somme de travail énorme effectuée à ce jour, le mécanisme de la supraconductivité dans les SHTC n'est toujours pas compris. Une partie importante de la recherche en supraconductivité dans les SHTC vise donc le développement d'une compréhension des différentes phases observées dans cette famille de composés et de leurs

relations à la supraconductivité. En particulier, et même s'il semble de plus en plus évident que les phonons ne peuvent pas être entièrement exclus du mécanisme conduisant à la supraconductivité, plusieurs écoles suggèrent que la supraconductivité se développe à partir des phases magnétiques et que les excitations du système de spins des atomes de cuivre jouent un rôle crucial dans ce mécanisme.

Expérimentalement, l'étude des SHTC est compliquée par la difficulté d'obtenir des matériaux propres. La plupart des SHTC n'ont pas une structure ordonnée, le désordre provenant souvent de la nécessité de doper la structure pour obtenir la supraconductivité. De plus, les membres de cette famille de composés sont anisotropes et les structures de bande ne sont pas toujours simples. Il faut donc voir à identifier l'impact de chacun de ces "problèmes" sur les quantités mesurables. L'identification de sondes capables de fournir des informations sur des effets locaux plutôt que d'effectuer une moyenne sur de larges régions des cristaux s'avère donc importante dans ce contexte. Les électrons 4f des ions de terre rare que contiennent ces structures constituent une telle sonde à cause du caractère localisé de leurs fonctions d'onde.

En 1989, Tokura et son groupe rapportaient l'observation du phénomène de la supraconductivité dans des cristaux de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (NCCO). Ce composé, à cause de la présence des plans CuO_2 , est considéré un membre de la famille des SHTC malgré une température de transition supraconductrice d'environ 25K. Le NCCO se distingue toutefois des composés précédents de cette famille par la nature de ses porteurs : les porteurs sont des électrons plutôt que des trous. L'étude de ces échantillons est donc susceptible de nous apporter des renseignements complémentaires à ceux obtenus par l'étude des autres composés

de la famille des SHTC. De plus, ces cristaux exhibent, de plus, une richesse de comportement phénoménale : cascade de transitions magnétiques, supraconductivité, fermions lourds. L'étude du comportement de ces échantillons demeure intéressante sur tout le domaine de solubilité du cérium.

Le principal intérêt des échantillons de NCCO, de notre point de vue, est toutefois la présence de l'ion de terre rare sur un site ne possédant pas la symétrie d'inversion : pour tous les SHTC, à l'exception du NCCO, on retrouve l'ion de la terre rare à la position d'un centre d'inversion. Les règles de sélection rendent alors la spectroscopie infrarouge inutilisable pour sonder les niveaux d'énergies des électrons 4f des ces ions.

Dans le cas du NCCO, il est donc imaginable d'utiliser les spectroscopie optiques, à la fois infrarouge et Raman, pour aller extraire l'information que peut fournir les niveaux d'énergie de la terre rare, soit la caractérisation des champs électriques et magnétiques locaux. Ces informations sont pertinentes pour la supraconductivité puisque les électrons introduits par dopage et responsables de la supraconductivité affectent ces champs électriques et magnétiques locaux. Par exemple, il est permis de croire que la combinaison des sondes que nous nous proposons d'utiliser pourrait un jour confirmer ou infirmer la coexistence de la supraconductivité et du magnétisme dans les SHTC.

La combinaison des spectroscopies optiques de grandes résolutions et des niveaux des électrons 4f d'une terre rare constitue une sonde ayant un potentiel énorme et qui demeure peu ou pas exploitée pour l'étude des phases présentes dans les SHTC. Nous utiliserons donc ces combinaisons de sondes pour caractériser les différentes phases que présentent les cristaux de NCO et de NCCO.

CHAPITRE 1

Propriétés physiques des composés de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$

1.1 CROISSANCE ET STRUCTURE CRISTALLINE

Les composés de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ étudiés ont la structure quadratique centrée D_{4h}^{17} (I4/mmm), indépendamment de la valeur de la concentration de cérium et de la température, tel que démontré par les mesures de diffusion de neutrons (Kwei et al. 1989) et de rayon-X (Tokura et al. 1989). La structure, généralement désignée sous le nom de structure T', est présentée à la figure 1.1.

Cette structure étant une structure centrée, la cellule conventionnelle contient deux fois la formule chimique de Nd_2CuO_4 (NCO). La seule position atomique qui n'est pas fixée par la symétrie est la coordonnée z (la hauteur selon l'axe c relativement à la position du cuivre) de l'atome de Nd. Cette position est typiquement de $0.352c$, à la température ambiante (Chattopadhyay et al. 1991). Les ions de néodyme sont placés sur des sites ayant la symétrie C_{4v} et ont la valence +3. La configuration électronique des ions Nd^{3+} est $[Xe]4f^3$. Les trois électrons f qui demeurent sur l'ion seront au centre de notre étude des propriétés du champ cristallin. Nous notons l'absence des oxygènes en position apicale au cuivre, oxygènes présents dans les composés de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ou de $YBa_2Cu_3O_7$. Ces oxygènes apicaux peuvent toutefois être présents sous formes de défauts interstitiels (Radaelli et al. 1994).

Les échantillons que nous avons étudiés nous ont été fournis par deux laboratoires différents, celui du groupe du Dr. Piñol en Espagne pour les échantillons de NCCO et celui du Dr. Changkang à Oxford en Angleterre pour les échantillons de NCO. La croissance des cristaux effectuée par chacun de ces groupes est décrite dans Changkang (1988) et Piñol (1990). Les échantillons en provenance du groupe espagnol ont la forme de plaquettes ayant de 100 à 300 μm d'épaisseur selon l'axe *c* et dont la longueur selon l'axe *a* varie entre 0.8 et 2 mm. La surface de ces échantillons ne présente pas de défauts observables avec un microscope optique, à l'exception parfois de phases parasites à hautes concentrations de cérium (ce point sera repris plus tard). L'épaisseur de ces échantillons rend presque impossible la prise de mesures de réflectance infrarouge avec de la lumière polarisée selon l'axe *c*. Par contre, les mesures Raman sur des échantillons très minces sont réalisables lorsque l'on dispose du matériel optique approprié. Les échantillons de NCO anglais ont des dimensions typiques de 1 mm dans la direction *c* et de 1 à 2 mm dans la direction *a*. Ces dimensions sont suffisantes pour faire des mesures de réflectance infrarouge avec de la lumière polarisée selon les axes *a* ou *c*. Ici encore les mesures Raman ne posent pas de problèmes. Il faut noter, toutefois, que plusieurs de ces échantillons sont bosselés et que des précautions appropriées doivent être prises lors des mesures par spectroscopie infrarouge afin d'obtenir un bon estimé de la réflectance absolue. Ce type de défauts n'affecte pas beaucoup les mesures Raman.

1.2 DIAGRAMME DE PHASES

Les cristaux de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ possèdent un diagramme de phase très riche (figure 1.2) (Luke et al. 1990). Il faut toutefois noter, dès maintenant, que le diagramme de phase est

fortement affecté par la stoechiométrie en oxygène. La valeur exacte du paramètre δ est très difficile à obtenir et les méthodes pour y parvenir sont souvent destructives. Nous utiliserons donc une appellation binaire, réduit ou non réduit, pour qualifier le contenu en oxygène des échantillons. Les échantillons non réduits ont un δ supérieur à celui des échantillons réduits. Les différents groupes ne s'entendent toutefois pas sur le signe de δ : certains groupes (Moran et al. 1989, Wang et al. 1990) ayant fait des mesures thermogravimétriques ou iodométriques suggèrent un excès d'oxygène par rapport à la valeur nominale de 4.0 alors que d'autres équipes suggèrent que δ serait négatif (Suzuki et al. 1988, Kim et al. 1993). La même controverse existe pour les mesures de diffusion des neutrons où le groupe de Marin (1993) rapporte que δ serait négatif par rapport à la composition nominale, alors que le groupe de Radaelli (1994) rapporte un excès d'oxygène. Nos spectres de diffusion Raman et de réflectance infrarouge indiquent clairement la présence d'oxygènes supplémentaires, ces oxygènes étant probablement en position apicale au cuivre (chapitre 3 ainsi que Jandl et al. 1995). Des mesures récentes de diffusion des neutrons suggèrent même que δ est négatif et qu'une fraction des atomes d'oxygène occupe la position apicale au cuivre (Schultz et al. 1996). Selon ces mesures, il y aurait donc à la fois des lacunes d'oxygène dans les plans CuO_2 et des atomes d'oxygène occupant des sites interstitiels.

Le diagramme de phase des échantillons non réduits ne comporte pas de phases supraconductrices connues. Il semble que le processus de réduction joue un rôle essentiel dans l'obtention de la supraconductivité des échantillons de NCCO. Les propriétés physiques des

cristaux, dont la modification est cruciale pour l'obtention de la supraconductivité, ne sont pas encore identifiées.

Même si les calculs de structure de bandes prédisent que les échantillons de Nd_2CuO_4 doivent être métalliques pour un dopage en cérium nul, les échantillons de Nd_2CuO_4 sont des isolants antiferromagnétiques avec une température de Néel de 250K (Thurston et al. 1990). Cette différence est causée par une forte répulsion entre les porteurs des plans CuO_2 . Les échantillons de Nd_2CuO_4 montrent une cascade de réorientations du système de spins. Nous avons pu observer cette cascade de transitions, par spectroscopie Raman, et nous avons montré que ces transitions n'étaient pas affectées par la réduction des échantillons. Lors de l'analyse de nos spectres Raman, nous aurons l'occasion de présenter les différentes structures magnétiques. En plus de ces transitions magnétiques du système de spins du cuivre, les moments magnétiques des atomes de néodyme s'ordonnent spontanément aux environs de deux degrés Kelvin.

Lorsque les échantillons sont dopés avec du cérium, cet élément se substitue au néodyme et le composé obtenu est désigné par la formule $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (NCCO). Les atomes de cérium, ayant une valence de +4, servent de réservoir de charges et injectent des électrons libres à l'intérieur des plans CuO_2 de la structure. Une augmentation graduelle de la conductivité électrique accompagne l'augmentation de la densité de charge. Les composés obtenus ont des comportements semiconducteurs pour des concentrations allant jusqu'à environ $x=0.13$. En parallèle avec l'augmentation de la conductivité, la température de transition antiferromagnétique diminue graduellement. Thurston et son équipe (1990)

proposent un mécanisme de dilution pour expliquer la chute de la température de Néel accompagnant l'augmentation de la densité de porteurs. L'antiferromagnétisme disparaît aussi aux environs de $x=0.13$, à tout le moins pour les échantillons réduits (Luke et al. 1990). Il semblerait en effet que les échantillons non réduits peuvent avoir une température de transition antiferromagnétique d'environ 100K, même lorsque $x=0.15$ (Luke et al. 1990). Pour des concentrations en cérium entre $x=0.13$ et $x=0.17$, les échantillons réduits sont des supraconducteurs avec une température de transition maximale de 25K atteinte pour $x=0.15$ (Luke et al. 1990, Liang et al. 1989). La sensibilité de la supraconductivité au contenu en oxygène n'est pas encore comprise. Les mesures de résonance muonique faite par Luke et al. (1990) suggèrent toutefois que les atomes d'oxygène éliminés par la réduction affectent fortement le magnétisme en le détruisant et la supraconductivité en la favorisant. Il est donc tentant de spéculer que le magnétisme et la supraconductivité sont des phases s'excluant mutuellement. La différence entre le diagramme de phase du $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ et du $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ serait alors liée à la difficulté de détruire le magnétisme des cristaux de NCCO : le phénomène de frustration du système de spins, qui produit des effets à longue portée, détruit le magnétisme beaucoup plus efficacement que le processus de dilution qui agit localement.

Récemment, les travaux du groupe de Brinkmann (1995) sur des monocristaux de $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, un composé isostructuel au $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, ont jeté un doute sur notre connaissance du diagramme de phases. Les échantillons de Brinkmann sont des supraconducteurs pour toutes les concentrations en cérium supérieures à 2.5%. Pour obtenir

ce comportement des échantillons, Brinkmann a imaginé une modification du traitement thermique des échantillons qui permet d'éliminer une plus grande proportion des oxygènes excédentaires. Le nouveau procédé de réduction semble donc indiquer que la symétrie électron-trou du diagramme de phases est encore plus grande que ce que les résultats de Luke et al. (1990) suggéraient. Il faut toutefois mentionner, qu'à notre connaissance, les résultats de Brinkmann n'ont pas encore été reproduits par d'autres groupes. Aussi, l'effet sur le magnétisme de cette forte réduction n'a pas encore été étudié.

La dernière partie du diagramme de phases (figure 1.2) concerne les échantillons dopés à des concentrations en cérium supérieures à $x=0.17$. A ces concentrations, la supraconductivité disparaît. Les mesures d'effet Hall (Uchida et al. 1989, Takagi et al. 1989) montrent aussi que le caractère des porteurs passe d'électron à trou aux environs de cette concentration.

Dans le NCCO, la masse des électrons déduite à partir des mesures de susceptibilité magnétique et de chaleur spécifique (Brugger et al. 1993) est 1000 fois plus grande que celle d'un électron libre. Brugger suggère donc, pour des concentrations en cérium supérieures à $x=0.13$, la présence de fermions lourds dans le NCCO à des températures inférieures à 0.2K. Ce système de fermions lourds serait toutefois exotique puisque les interactions donnant lieu au phénomène se feraient entre les électrons f de la terre rare (Nd) et les électrons fortement corrélés des plans CuO_2 (Fulde et al. 1993, Fulde 1994). Dans les systèmes conventionnels, la formation de fermions lourds est causée par l'interaction entre les électrons f de la terre rare et des électrons presque libres. De plus, pour le système du NCCO, la température importante

est liée au champ Zeeman du cuivre sur le néodyme et non pas à un effet Kondo. Nos mesures Raman nous ont permis de mesurer ce champ Zeeman pour les composés de NCO.

La limite de solubilité du cérium dans la matrice de Nd_2CuO_4 est atteinte aux environs de $x=0.23$ (figure 1.3).

1.3 ÉVOLUTION STRUCTURELLE

1.3.1 Évolution des paramètres du réseau

L'évolution en composition des paramètres de la maille élémentaire est présentée à la figure 1.3 qui a été extraite d'une publication de Tarascon et al. faite en 1989. Il n'y a aucun changement structural lors du dopage de la structure avec l'atome de cérium. L'axe c se contracte légèrement lorsque la concentration en cérium augmente alors que le paramètre de l'axe a s'allonge très légèrement. Le résultat global est que le volume de la cellule unité est un peu plus grand pour le Nd_2CuO_4 (189 \AA^3) que pour le $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ (188 \AA^3). A noter toutefois que l'accord sur l'absence de transitions structurales n'est pas unanime. Par exemple, Skanthakumar et al. (1989) rapportent, à partir de mesures de diffusion de neutrons, une distorsion de la structure qui se produirait au-dessus de 300K. Billinge et son groupe (1993) suggèrent des déformations subtiles des plans CuO_2 et une structure de domaines au niveau microscopique, lorsque les échantillons sont dopés au cérium. Plusieurs de nos résultats Raman et infrarouge suggèrent aussi de telles déformations (chapitre 2 et 3 ainsi que Jandl et al. 1996).

Nous avons déjà mentionné (figure 1.3) qu'au-dessus de $x=0.23$, le cérium n'est plus soluble dans la matrice de Nd_2CuO_4 . La conséquence principale de cette limite de solubilité est que, pour plus de 10% d'atomes de cérium substitués aux atomes de néodyme, une quantité importante de contaminants demeure après la croissance. Nous avons pu observer ces contaminants (CuO , CuO_2 et Nd_2O_3), au microscope optique, sur certains de nos cristaux ($x = 0.18$ et $x = 0.2$). Le CuO_2 apparaît sous forme de petits cristaux rouges alors que le Nd_2O_3 a l'apparence d'une poudre blanchâtre. Le CuO est noir et ne peut pas être distingué visuellement du NCCO.

1.3.2 Conductivité en courant continu et effet Hall

La dépendance en température de la conductivité en courant continu est une des propriétés des SHTC qui a beaucoup intrigué les physiciens. Plusieurs composés, tel $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, ont une résistivité linéaire sur un domaine de températures très étendu. Cette dépendance linéaire en température est généralement considérée comme typique des propriétés exotiques observées dans cette classe de matériaux. Les composés de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ étant les premiers SHTC à caractère électronique découverts, il est intéressant de comparer leurs propriétés de transport à celles des autres SHTC. De plus, le $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ est probablement le composé de la famille des SHTC ayant la structure de bande la plus simple (Massida et al. 1989, Hamada et al. 1990), en grande partie à cause de l'absence d'oxygènes apicaux (autrement que comme défauts).

Lorsque nous avons présenté le diagramme de phase, nous l'avons divisé en trois régimes de conductivité distincts :

- Les échantillons non dopés de Nd_2CuO_4 qui sont (théoriquement) des isolants.
- Les échantillons, pour $0 < x \leq 0.13$, qui ont des comportements semiconducteurs.
- Les échantillons, pour $0.13 < x \leq 0.23$, qui ont des comportements métalliques.

Il est bien évident qu'une telle division naïve ne donne aucune indication sur les fortes corrélations existant entre porteurs.

Le comportement semiconducteur (Chen et al. 1990) observé pour de faibles dopages semble être lié en grande partie à la localisation des porteurs dans les plans CuO_2 . Cet ancrage des électrons serait lié à la présence de défauts, probablement des oxygènes en position apicale au cuivre (Jiang et al. 1993). Cette même localisation des porteurs contribuerait de façon fondamentale au processus de dilution du système de spins.

Tel que mentionné précédemment, au-dessus de $x=0.13$, le comportement des cristaux de NCO devient métallique. Toutefois, contrairement aux SHTC où les porteurs sont des trous, la décroissance en température de la résistivité des plans CuO_2 n'est pas linéaire, mais plutôt quadratique (Crusellas et al. 1991). Plusieurs origines possibles ont été évoquées (Crusellas et al. 1991) pour expliquer cette dépendance : les interactions électron-électron dans un liquide de Fermi, une interaction électron-électron véhiculée par les phonons ou encore une interaction électron-magnon. La plus plausible de ces interprétations demeure l'interaction électron-électron dans un liquide de Fermi.

L'absence d'atome d'oxygène en position apicale au cuivre rend les propriétés électriques et optiques des échantillons dopés très anisotropes. Par exemple, pour le composé ayant $x = 0.15$, la résistivité en courant continu pour un champ électrique parallèle aux plans CuO_2 ,

est typiquement de $2 \text{ m}\Omega \times \text{cm}$ à basse température. À la même température, la résistivité dans la direction perpendiculaire à ces même plans est d'environ $500 \text{ m}\Omega \times \text{cm}$ soit 250 fois plus grande (Crusellas et al. 1991).

La dépendance en température du coefficient de Hall (Uchida et al. 1989, Takagi et al. 1989, Jiang et al. 1993), dans le régime métallique et pour les échantillons réduits, présente aussi un caractère exotique : un minimum est observé autour de 100K. Toutefois, pour $x=0.15$, même si les porteurs observés par effet Hall sont des électrons, la surface de Fermi est constituée de poches de trous centrées aux points X (King et al. 1993, Anderson et al. 1993). Cette "contradiction" n'est pour l'instant pas bien comprise.

1.3.3 Symétrie du gap

Il semble que le liquide supraconducteur observé dans le NCCO obéit à un comportement BCS classique (Stadlober et al. 1995). Les mesures Raman montrent que le gap ne présente pas d'anisotropie (Stadlober et al. 1995). Les mesures de la longueur de pénétration (Wu et al. 1993, Andreone et al. 1994), de l'effet tunnel (Huang et al. 1990), ainsi que l'accord entre la densité d'états phononiques obtenue par neutron et la fonction d'Eliashberg, $\alpha^2 f$, obtenue par effet tunnel (Lynn et al. 1991) sont autant de mesures indiquant un supraconducteur BCS conventionnel à couplage fort. Ceci est à comparer avec les SHTC de type "trou" où les évidences accumulées indiquent un mécanisme non conventionnel pour la supraconductivité et un gap ayant peut-être une symétrie de type d.

CHAPITRE 2

Phonons dans le $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$

2.1 OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

L'observation de plusieurs propriétés exotiques, pour les SHTC (chapitre 1), a conduit beaucoup de physiciens à croire que la supraconductivité dans cette famille de composés ne pouvait pas être expliquée par le mécanisme conventionnel de couplage électron-phonon. Toutefois, tel que mentionné au chapitre 1, il y a de bonnes raisons de croire que le couplage électron-phonon est responsable de la supraconductivité dans le NCCO. De plus, même si un effet isotopique presque nul est observé pour les composés d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ et de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ayant des températures de transitions supraconductrices maximales, un déplacement isotopique non-nul de T_c est observé dès que la température de transition n'est plus optimale (Crawford et al. 1990, Franck et al. 1990). Le rôle des phonons dans les SHTC n'est donc pas encore clair et une bonne théorie des SHTC devra expliquer les observations actuelles. En attendant une telle théorie, l'étude des phonons demeure tout à fait pertinente pour notre compréhension de ces matériaux.

L'étude des phonons dans le $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ nous fournit plutôt des renseignements sur la composition et la qualité des cristaux. Il faut se rappeler que les échantillons de NCCO sont des composés mixtes. En tant que tels, ils sont susceptibles de présenter toute une panoplie de comportements associés aux défauts que l'atome dopant introduit : modes locaux, modes de gap, modes résonnants, comportement à 2 modes, etc. Nous avons déjà mentionné, au chapitre 1, que les atomes d'oxygène interstitiels sont soupçonnés d'affecter fortement, à la

fois, le magnétisme et la supraconductivité, en causant la localisation des porteurs libres des plans CuO_2 . Ces défauts jouent un rôle fondamental dans notre interprétation des transitions entre niveaux du champ cristallin (chapitre 3).

Il est possible que certaines des bandes supplémentaires, observées près des transitions du champ cristallin, soient des répliques phononiques. La connaissance des modes propres du NCCO est donc importante pour l'analyse de l'absorption due aux électrons f du néodyme. Les principaux objectifs de ce chapitre sont donc la caractérisation des échantillons (déterminations des axes cristallins, identification des phases parasites si elles existent) et l'identification des défauts introduits par le cérium. Nous verrons aussi que les mesures de diffusion Raman et de réflectance infrarouge indiquent un désordre important, désordre compatible avec l'observation, par diffusion des neutrons (Billinge et al. 1993), d'une structure de domaines des cristaux au niveau microscopique ainsi que la proposition par Sanjuán et son groupe (1992) d'un déplacement des oxygènes 3 et 4 (figure 1.1) près du cérium. Il est possible que la formation de cette structure de domaine indique une séparation de phases et, selon certains scénarios, pourrait même jouer un rôle fondamental dans le mécanisme de la supraconductivité.

Les renseignements de ce chapitre sont donc complémentaires à nos études par spectroscopie infrarouge et Raman des transitions entre niveaux du champ cristallin du chapitre 3.

2.2 ANALYSE DE GROUPE

Plusieurs équipes ont déjà étudié, par spectroscopie Raman et infrarouge, les phonons des cristaux de Nd_2CuO_4 et de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (Sugai et al. 1989, Hadjiev et al. 1989, Popov et al. 1990, Orera et al. 1990, Heyen et al. 1990, Sanjuán et al. 1992, Laguna et al. 1993, Tajima et al. 1991, Zhang et al. 1991, Lupi et al. 1992). Divers modèles ont, de plus, été utilisés pour reproduire les fréquences des modes observés et déterminer leurs vecteurs propres (Heyen et al. 1990, Popov et al. 1990, Zhang et al. 1991). Toutefois, il n'y a pas, à notre connaissance, de mesures infrarouges sur des composés dont la concentration en cérium serait entre 0 (exclusivement) et 0.1. À ces faibles dopages, les phonons ne sont pas encore complètement écrantés. De plus, la structure fine des spectres infrarouges et Raman a, jusqu'à présent, été ignorée par les différents groupes. Une telle structure fine peut être causée par le désordre de substitution (Barker Jr et al., 1975) ou bien par une séparation de phases.

Pour commencer, nous reprendrons l'analyse de groupe en nous limitant à la détermination de la symétrie des modes ainsi qu'à la détermination des ions impliqués dans ces modes.

Les cristaux de Nd_2CuO_4 ont la structure quadratique centrée (figure 1.1). La cellule primitive contient 7 atomes et il y a donc un total de 21 degrés de liberté auxquels correspondent 21 modes de vibrations à $\mathbf{k}=0$. Trois de ces modes étant des modes acoustiques, il reste 18 modes optiques. À cause de l'axe de symétrie d'ordre 4 présent dans cette structure, les vibrations des directions x et y sont dégénérées, c'est à dire qu'il y a 6 modes de symétrie E. Les 6 modes optiques restant sont des vibrations selon l'axe c. L'analyse

de groupe, faite à l'annexe 1, montre que le Nd_2CuO_4 possède quatre phonons observables par diffusion Raman : il y a deux modes de symétrie E_g , un mode de symétrie A_{1g} et enfin un mode de symétrie B_{1g} .

Le mode A_{1g} ne fait intervenir que le mouvement des atomes de néodyme dans la direction cristalline c . La simplicité de ce mode et le fait que le cérium se substitue au néodyme le rendent, a priori, intéressant pour une étude de l'effet du dopage. Le mode B_{1g} ne fait intervenir que les oxygènes, O(3) et O(4) (figure 1.1), extérieurs aux plans CuO_2 . Il est intéressant de noter que les atomes internes aux plans CuO_2 , le cuivre et les oxygènes O(1) et O(2) (figure 1.1), sont placés à la position de centres d'inversion et, en conséquence, ne participent à aucun des modes Raman. Les deux modes E_g sont plus complexes et font intervenir à la fois le mouvement des atomes de néodyme et celui des atomes d'oxygène extérieurs aux plans CuO_2 .

L'analyse de groupe (annexe A1.1) montre aussi qu'il y a 7 modes observables par spectroscopie infrarouge, soit 4 modes de symétrie E_u et 3 modes de symétrie A_{2u} . Les modes A_{2u} et E_u font intervenir des déplacements de tous les atomes de la cellule unité. Le mode restant, de symétrie B_{2u} , ne possède pas de moment dipolaire et est qualifié de silencieux (il n'apparaît ni sur les spectres infrarouges, ni sur les spectres Raman). La fréquence du mode B_{2u} est calculée entre 285 et 310 cm^{-1} par le groupe de Heyen (1990) ainsi que par celui de Popov (1990).

2.3 PHASES PARASITES

La section efficace pour la diffusion Raman dans les SHTC est très faible. Il est donc très important de bien identifier les contaminants possibles. Pour le NCCO, les principales phases secondaires proviennent des composés de départ qui n'auraient pas réagi et intégré la structure pendant la croissance. Tel que mentionné au chapitre 1, ce problème est particulièrement marqué pour les concentrations en cérium élevées (figure 1.3). Les contaminants sont donc le Nd_2O_3 , le CuO , le CeO_2 et le CuO_2 . Le CuO_2 se forme à partir du CuO pendant la croissance. Le flux, constitué principalement de CuO , est aussi un contaminant possible. Nous avons toutefois pris soin de choisir des monocristaux où nous ne pouvions voir aucune trace de flux.

Tableau 2.1 Modes Raman des phases secondaires pouvant être présentes dans le $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Les fréquences des modes sont extraites de l'article de Hadjiev et al. 1989.

modes du Nd_2O_3 (cm^{-1})	modes du CuO (cm^{-1})	modes du CeO_2 (cm^{-1})
106	150	463
140	225	
190	415	
360	515	
435	635	
570		
780		

Les modes Raman des composés initiaux (Hadjiev et al. 1989) sont donnés dans le tableau 2.1. La fréquence de plusieurs de ces modes est près de la position de bandes observées. Il sera donc important de justifier que les pics que nous observons ne sont pas dus à ces phases secondaires. Les contaminants étant des poudres, les règles de sélection jouent un rôle essentiel pour identifier les modes du NCCO.

2.4 PHONONS RAMAN

2.4.1 Diffusion Raman par des phonons

Le principe de la diffusion Raman, au premier ordre, est très simple : un photon incident sur un cristal est absorbé et transfère un électron dans un état excité. L'électron (ou le trou ainsi créé) interagit avec le réseau, émettant ou absorbant un phonon (ou une autre quasi-particule), ce qui modifie son énergie. Finalement, la paire électron-trou s'annihile en émettant un nouveau photon. Par conservation de l'énergie, l'énergie du photon émis diffère de celle du photon initial d'une quantité égale à l'énergie du phonon. La mesure de l'intensité de la lumière diffusée inélastiquement en fonction de la fréquence (par rapport à la raie laser) de cette lumière permet donc de déterminer la fréquence des modes de vibrations. Nous parlons de diffusion Stokes si le photon diffusé a une énergie inférieure à celle du photon incident (émission d'un phonon) et de diffusion anti-Stokes dans le cas contraire.

2.4.2 Expérimentation

Nous présentons, dans ce chapitre, une partie des spectres Raman obtenus pendant notre séjour de trois mois à l'institut Max-Planck pour l'étude des solides, à Stuttgart, dans le groupe du professeur Manuel Cardona.

Nous avons étudié les différents échantillons, décrits au chapitre 1, avec un spectromètre Dilor XY (figure 2.1h) équipé d'une caméra CCD. La figure 2.1 représente le montage expérimental. Un laser Ar^+ (figure 2.1a) nous fournit la source de lumière monochromatique intense nécessaire aux mesures Raman. Un prisme permet de sélectionner l'une des nombreuses raies que ce laser peut émettre. Les raies à 5145 Å et 4880 Å ont été utilisées

pour nos mesures. Le laser est suivi d'un petit spectromètre à prisme (figure 2.1b) servant de filtre pour éliminer les raies plasma qui accompagnent l'émission laser. Nous désignerons ce spectromètre comme étant le filtre. Il faut noter que, même si la polarisation de la lumière émise par le laser est verticale, le filtre la dépolarise partiellement (environ 10%). La perte de polarisation est éliminée par l'élément suivant (figure 2.1c), le polariseur d'entrée. Le polariseur d'entrée peut être précédé d'un élément permettant de tourner la polarisation de la lumière. Les éléments suivants, le prisme et la lentille de caméra, servent à la fois à focaliser le faisceau laser sur l'échantillon et à recueillir la lumière diffusée vers l'arrière. La focale de la lentille de caméra (figure 2.1d) est de 5 cm. La température des échantillons peut être variée entre 8K et 300K en utilisant un réfrigérateur à cycle fermé (figure 2.1e). Le signal Raman est finalement focalisé sur la fente d'entrée du spectromètre Dilor après avoir passé le second polariseur (figure 2.1f) que nous appellerons l'analyseur.

Rappelons que la réponse d'un spectromètre est meilleure si l'orientation de la polarisation de la lumière est parallèle aux traits des réseaux. À cause de cette anisotropie dans la réponse du spectromètre, nous positionnons généralement l'analyseur verticalement de façon à ne pas perdre inutilement du signal. Le choix de la géométrie expérimentale ainsi que la contrainte sur la polarisation détectée nous impose l'orientation de l'échantillon.

Un cristal de silicium (111) est utilisé pour réaliser l'alignement des composantes optiques du montage. Plus précisément, les éléments du montage sont ajustés de façon à maximiser l'intensité du signal observé avec le phonon du Si, à 515 cm^{-1} . Nous utilisons le silicium à cause de la propreté de sa surface. Lorsque le signal maximal est obtenu, un système

de déplacement sur 3 axes du réfrigérateur nous permet de substituer notre échantillon au silicium. Pour fin de comparaison, le signal maximal obtenu avec le silicium est d'environ 75 comptes/s. Pour le phonon le plus intense du NCO, le mode A_{1g} à 233 cm^{-1} , le signal est typiquement de 0.5 à 1 compte/s à la température de 300K.

Le triple spectromètre Dilor (figure 2.1h) (triple car il a trois réseaux) possède deux modes de fonctionnement. Le premier mode utilise les deux premiers réseaux comme filtre passe-bande : l'angle d'incidence sur le second réseau est égal à l'angle de diffusion par rapport à la normale sur le premier réseau de sorte que le second réseau annule la dispersion que le premier avait causée. La lumière dispersée à l'extérieur du réseau et des miroirs collecteurs est toutefois perdue. Dans ce mode, la dispersion de la lumière arrivant sur le détecteur est due, entièrement, au troisième réseau et la résolution obtenue est d'environ 1.5 cm^{-1} . Pour le second mode, appelé triple dispersif, les trois réseaux contribuent à la dispersion de la lumière. La résolution dans ce mode est trois fois plus grande que celle obtenue en utilisant le premier mode et le signal est trois fois plus faible.

Nous utiliserons la notation de Porto, $i(jk)l$ afin de désigner la géométrie expérimentale utilisée pour réaliser la mesure Raman. Dans cette notation, i désigne la direction de propagation du faisceau laser incident ayant une polarisation dans la direction j . De même, k est la direction de la polarisation de la lumière diffusée dans la direction l . Une barre placée au-dessus de la direction de propagation indique une direction négative. Ces directions sont spécifiées dans le système de coordonnées du laboratoire. Comme toutes nos mesures ont été faites en diffusion vers l'arrière, nous laisserons tomber les directions de propagation,

simplifiant ainsi la notation qui devient (jk). La configuration est notée (j*) lorsque l'analyseur est retiré du montage.

Le système de coordonnées du laboratoire est orienté de façon telle que la polarisation est désignée par Z quand elle est parallèle à l'axe c du cristal de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, X_0 ou Y_0 quand elle est parallèle à l'un des axes des plans CuO_2 (X_0 et Y_0 étant orthogonaux), X' et Y' pour de la lumière polarisée à 45 degrés entre les axes des plans CuO_2 (X' et Y' étant aussi orthogonaux) et enfin par X pour une combinaison non spécifiée de X_0 et Y_0 . Le tableau 2.2 présente les modes qui pourraient être observés pour les différentes configurations expérimentales.

Tableau 2.2 Configurations expérimentales permettant d'observer uniquement les modes ayant la symétrie indiquée.

Représentation	Configurations expérimentales	fonctions
A_{1g}	(ZZ), (X'X')	z^2, x^2+y^2
B_{1g}	(X'Y')	x^2-y^2
B_{2g}	(X_0Y_0)	xy
E_g	(X_0Z), (Y_0Z)	(xz, yz)

Pour les configurations (X_0X_0) ou (Y_0Y_0), nous observerons à la fois les modes de symétrie A_{1g} et B_{1g} . L'ensemble de nos mesures sont des mesures de diffusion Raman Stokes.

2.4.3 Résultats et analyse

Nous avons mesuré, par diffusion Raman, les spectres de plusieurs échantillons de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ pour x entre 0 et 0.2, c'est à dire sur tout le domaine de solubilité du cérium (chapitre 1). Nous avons décrit, à la section 1.1, les échantillons en provenance d'Espagne et d'Angleterre. Nous avons fait des mesures de diffusion Raman Stokes entre 100 cm^{-1} et

800 cm^{-1} pour les polarisations (XX), (XZ) et (ZZ) avec la raie à 5145Å du laser Ar^+ . Ces trois configurations sont suffisantes pour observer l'ensemble des phonons Raman. Toutefois, elles ne permettent pas de distinguer les modes A_{1g} des modes B_{1g} (Tableau 2.2).

Les spectres Raman du $\text{Nd}_{1.965}\text{Ce}_{0.035}\text{CuO}_4$, en fonction de la fréquence pour différentes températures, sont présentés aux figures 2.2, 2.3 et 2.4 pour les différentes configurations expérimentales. Les spectres expérimentaux, pour les autres compositions, sont donnés aux figures 2.5 à 2.14.

Nous avons fait une correction de ligne de base sur ces spectres afin d'en faciliter l'analyse et la présentation. Cette correction élimine un fond contenant la contribution des processus de diffusion à deux magnons ainsi qu'une luminescence parasite causée par une contamination du réfrigérateur à cycle fermé avec une substance non identifiée. L'analyse de ce fond étant impossible à partir de nos mesures, nous n'avons perdu aucune information essentielle en procédant à son élimination.

Nous pouvons déjà noter, (figures 2.2 à 2.14) que, globalement, les modes se déplacent vers les hautes fréquences et deviennent plus étroits lorsque la température diminue.

Nous avons lissé les spectres Raman avec une somme de raies ayant un profil lorentzien. À l'aide de cette modélisation des spectres, nous obtenons la fréquence, la largeur à mi-hauteur et l'amplitude de chacun des modes. Nous n'avons, toutefois, pas mesuré la section efficace de diffusion en terme absolu. L'amplitude individuelle des pics ne présente donc pas beaucoup d'intérêt (l'amplitude relative des bandes nous sera, occasionnellement, utile).

L'examen des spectres nous révèle des déviations du profil de raie expérimental par rapport au profil de Lorentz : il semble possible d'associer ces déviations à la présence de bandes supplémentaires. Ces épaules ne sont toutefois pas très bien résolues. À cause de cette absence de définition systématique claire, l'ajout de ces bandes au modèle sans contraintes sur les paramètres supplémentaires augmente les barres d'erreur sur la position et la largeur des pics en plus de rendre l'interprétation de ces lissages très difficile, à cause des corrélations entre paramètres. Pour ces raisons, même si nous croyons que ces épaules sont présentes sur tous les pics, et ce, à toutes les températures, nous les avons incluses uniquement pour les lissages du mode A_{1g} .

À la température ambiante et ignorant la bande à 585 cm^{-1} , nous notons que le pic dominant sur les spectres en (ZZ) et (Z^*) est situé à environ 230 cm^{-1} (figures 2.4 à 2.8). Ce mode est assigné au phonon A_{1g} attendu (Hadjiev et al. 1989). Deux autres bandes sont aussi observées sur ces spectres. Le phonon à 480 cm^{-1} (mode E_g) est observé sur ces spectres à cause de l'erreur d'alignement de la polarisation avec l'axe c qui produit une composante (XZ). La troisième bande, près de 585 cm^{-1} , est un mode A_{1g} supplémentaire sur lequel nous reviendrons plus tard.

Lorsque le mode à 230 cm^{-1} apparaît dans une polarisation autre que (ZZ), il est vu près de 230 cm^{-1} et non pas autour de 225 cm^{-1} (CuO, tableau 2.1). De plus, il a une intensité diminuée par rapport à son amplitude pour la configuration (ZZ). Nous attribuons cette apparition du phonon Raman le plus intense dans des configurations où il ne devrait pas être

vu, à l'erreur d'alignement de la polarisation avec les axes du cristal. Ce mode est toutefois beaucoup plus fort dans la symétrie (ZZ) où l'analyse de groupe montre qu'il est permis.

Le résultat des lissages pour le mode A_{1g} est présenté à la figure 2.15 et à la figure 2.16. La position de ce mode à 300K est typiquement de 231 cm^{-1} alors que la position à 8K est de 233 cm^{-1} et ceci indépendamment du dopage en cérium (figure 2.15). Le déplacement en température ne présente pas d'anomalie (figure 2.16) et est assez faible ($< 2\text{ cm}^{-1}$), indépendamment de la concentration en Ce (0.035, 0.06, 0.07, 0.105, 0.15, 0.165).

Le niveau de bruit associé à la mesure Raman et la résolution utilisée limitent la précision avec laquelle nous pouvons déterminer la fréquence des phonons à environ 0.5 cm^{-1} . Une seconde source d'erreur sur la position des pics provient de la reproductibilité du positionnement des réseaux du spectromètre. Cette erreur, systématique si nous ne bougeons pas les réseaux, affecte la comparaison des mesures lorsque plusieurs domaines de fréquences sont étudiés. Nous estimons cette erreur à environ 4 cm^{-1} , à partir de la dispersion de la position d'un même pic pour différentes mesures à la même température.

Les barres d'erreur indiquées sur les figures ne tiennent pas compte de l'erreur de positionnement. Nos conclusions sur le déplacement des modes avec le dopage sont limitées par cette erreur. Le mode A_{1g} se déplace de moins de 4 cm^{-1} lorsque la concentration de cérium passe de 0 à 0.20. La fréquence de ce mode est donc indépendante de la concentration en cérium. Ces résultats sont en accord avec les résultats publiés (Laguna et al. 1993).

Rappelons que ce mode ne fait intervenir que le mouvement des atomes de néodyme. Comme le cérium se substitue au néodyme, cette absence d'effet du cérium est surprenante.

Chacun des trois modes Raman observés dans le NCCO est accompagné par une bande supplémentaire. L'épaule du mode A_{1g} est celle que nous voyons la plus distinctement, et ce, à toutes les compositions (figure 2.4 à 2.8). Les phonons du NCO ne possèdent pas ces compagnons (Jandl et al. 1993). Nous devons donc en déduire que ces bandes sont causées par l'ajout du cérium à la structure.

Plusieurs types de comportement sont observés dans les structures mixtes (Barker Jr et al. 1975). L'absence de déplacement du mode A_{1g} avec l'augmentation de la concentration de dopant nous suggère de chercher du côté d'un comportement à 2 modes. Toutefois, la masse du néodyme est très près de celle du cérium. Or, les comportements à deux modes sont généralement observés lorsque la masse de l'atome de substitution diffère de façon appréciable de celle de l'atome d'origine (Barker Jr et al. 1975). De plus, une interprétation de l'épaule du mode A_{1g} en terme d'un mode local n'explique pas la présence des épaules observées près des modes B_{1g} et E_g . Nous devons donc considérer la possibilité de déformations structurelles locales de la cellule du NCCO près du dopant. L'existence d'évidences indépendantes pour ces déformations (Billinge et al. 1993, Sanjuán et al. 1992) structurelles rend cette hypothèse plus que plausible. Nos évidences pour ces déformations structurelles étant indirectes, nous devons aussi considérer les hypothèses alternatives, les principales étant les défauts d'oxygènes et les impuretés.

D'après le tableau 2.1, le seul contaminant qui a un mode près de 230 cm^{-1} est le CuO, à 225 cm^{-1} . Nous excluons la possibilité que cette impureté puisse expliquer l'épaule pour les 2 raisons suivantes :

- La position du mode du CuO est de 225 cm^{-1} et la distance par rapport à la bande observée (240 cm^{-1}) est supérieure à l'erreur expérimentale.
- Ce mode n'est pas vu lorsque nous utilisons les autres configurations expérimentales. Il n'y a aucune raison pour de telles règles de sélection pour un dépôt de matériaux, une poudre ou du flux, à la surface de l'échantillon.

Nous démontrerons (chapitre 3) la présence d'une quantité importante de défauts associés à des oxygènes supplémentaires dans le NCO. Or, le NCO ne montre pas ces épaules. Nous devons donc exclure l'hypothèse des atomes d'oxygène interstitiels pour expliquer l'existence des bandes supplémentaires du NCCO.

Nous avons déjà mentionné que l'absence de déplacement du mode A_{1g} suggère de considérer un comportement à 2 modes pour les phonons. Un tel comportement évolue à partir d'un phonon du composé initial et d'un mode local ou résonnant associé au dopant. Comme le cérium se substitue au néodyme lors du dopage, il est possible que cette épaule soit un mode résonnant ou bien un mode local associé au Ce. Le centre de cette bande est situé à environ 10 cm^{-1} au-dessus du maximum du mode A_{1g} . La masse du cérium étant plus faible que celle du néodyme le déplacement attendu est vers les hautes fréquences, ce qui est observé. Le mode A_{1g} consiste en une vibration le long de l'axe c des atomes de Nd. Nous pouvons associer une force de rappel unique (reliée à la courbure du potentiel dans la

direction c) à un tel mode. Si nous supposons que le seul effet du remplacement de l'atome de Nd par l'atome de Ce est un changement de masse, la fréquence du mode local associée au cérium serait $\omega_{Ce} = \omega_{Nd} \times \sqrt{\frac{m_{Ce}}{m_{Nd}}}$, soit un déplacement vers les hautes fréquences de 3 cm⁻¹ (comme dans Popov et al. 1990, la constante de force Nd-Nd est supposée négligeable). La différence de fréquence observée étant de 10 cm⁻¹, l'effet du changement de masse est insuffisant pour expliquer la position de l'épaule.

Afin de reproduire les fréquences expérimentales, il faut invoquer, en plus de la diminution de la masse, une augmentation de 3% de la force de rappel. Un effet sur la force de rappel n'est pas inattendu : la charge du cérium est plus grande de celle du néodyme et la contribution ionique à la force de rappel doit être modifiée en conséquence. Cet effet est toutefois plus difficile à quantifier, l'interaction coulombienne étant à longue portée. Un autre argument en faveur de cette interprétation est que l'amplitude de cette épaule est corrélée avec la concentration en cérium, ou à tout le moins avec l'amplitude de la bande à 585 cm⁻¹. Or, d'après la littérature, l'amplitude de cette bande augmente avec la concentration du dopant (Sanjuán et al. 1992).

Toutefois, l'hypothèse d'un mode local n'explique pas l'ensemble des bandes supplémentaires. Nous croyons, puisqu'elles évoluent en parallèle, que ces bandes doivent avoir une origine commune. La cause commune la plus plausible, étant donné la charge plus élevée du cérium, nous semble être une déformation de la cellule unité.

Les spectres Raman pour la configuration (XX) sont présentés aux figures 2.2 et 2.9 à 2.11. Le pic dominant, près de 330 cm^{-1} est le phonon Raman de symétrie B_{1g} attendu. L'autre pic important, près de 585 cm^{-1} , n'apparaît que pour des concentrations en cérium élevées. Ce pic est, encore, le mode A_{1g} supplémentaire. Comme nous n'avons pas cherché à préciser la relation entre la direction X et les axes du plan, nous ne pouvons pas prétendre que la bande possède une composante B_{1g} (tableau 2.2). Nous voyons, aux figures 2.2 et 2.17, que le mode B_{1g} a une variation en température beaucoup plus grande (333 cm^{-1} à 300K et 343 cm^{-1} à 8K) que ce que présentait le mode A_{1g} . La température affecte fortement ce mode. Ce mode présente donc une plus grande anharmonicité que les autres modes observés. Encore ici la variation de la position du mode avec le dopage est faible, à la limite de la précision avec laquelle nous avons déterminé cette position. L'accord avec les résultats de Laguna et al. (1993) est toutefois excellent.

Le mode B_{1g} montre aussi une épaule, du côté des bas déplacements Raman cette fois (figures 2.2 et 2.9 à 2.11). Le mode B_{1g} ne fait intervenir que le mouvement des atomes d'oxygène extérieurs aux plans CuO_2 (annexe A1.1). Ce mode ne peut donc pas être affecté par un changement de masse sur le site du néodyme. Comme pour l'épaule du mode A_{1g} , l'épaule du mode B_{1g} n'est observée que dans les échantillons dopés : elle doit donc être associée au cérium. Partant de l'hypothèse que toutes les épaules ont une origine commune et comme les atomes de néodyme ne participent pas au vecteur propre de ce mode, la présence de l'épaule doit donc être causée par des variations des forces de rappel dans les régions modifiées par le cérium.

La largeur du mode B_{1g} double entre 8 et 300 K. Ce comportement est typique de tous les phonons du NCCO (5 à 8 cm^{-1} à 8K et 10 à 15 cm^{-1} à 300K, voir la figure 2.18).

Deux phonons de symétrie E_g sont prédits par la théorie. De ces deux modes, un seul est observé clairement près de 483 cm^{-1} sur tous les spectres obtenus avec la polarisation (XZ) (figure 2.3 et 2.12 à 2.14). Nous avons déjà noté que ce mode est aussi visible pour la configuration (Z^*). L'autre mode, près de 230 cm^{-1} , est le mode A_{1g} qui apparaît à cause des erreurs d'alignement de la polarisation de la lumière avec les axes. La fréquence de ce mode est de 483 cm^{-1} (figure 2.19). Comme pour le phonon A_{1g} , ce mode se déplace d'environ 2 à 3 cm^{-1} quand la température passe de 300 à 8K (figure 2.19). Le second mode E_g est prédit à environ 150 cm^{-1} (Popov et al. 1990, Heyen et al. 1990). Il a été observé par Jandl et al. (1993) à 126 cm^{-1} , interagissant avec la transition entre niveaux du champ cristallin à 120 cm^{-1} . Dans le cas des échantillons dopés, quelques modes sont aussi observés dans cette région, mais uniquement pour la géométrie expérimentale (ZZ). Nous avons toutefois identifié la majorité de ces modes comme étant des transitions entre les niveaux des électrons f du néodyme (Jandl et al. 1996).

Encore une fois, nous pouvons constater, à la figure 2.3, la présence d'une épaule à 15 cm^{-1} au-dessus de la bande principale. Elle n'est toutefois pas observée aussi clairement que pour les modes A_{1g} et B_{1g} .

Revenant à la configuration (ZZ), il y a aussi un mode supplémentaire, obéissant aux règles de sélection pour un mode de symétrie A_{1g} , qui apparaît près de 585 cm^{-1} . Un profil de

raie lorentzien ne peut pas reproduire la forme de cette bande. Un minimum de deux lorentziennes est nécessaire. Ce mode apparaît principalement dans les composés dopés. Il est aussi observé dans le Pr_2CuO_4 . L'origine de cette bande n'est pas encore clairement comprise. L'équipe de Sanjuán (1992) a suggéré qu'une distorsion des oxygènes 3 et 4 autour de l'atome de cérium puisse donner lieu à un mode local à cette fréquence. Le praséodyme, qui peut aussi prendre une valence de +4, causerait le même type de déformation. Ces modifications structurelles sont similaires à celles rapportées par Billinge et son groupe (1993).

Pour résumer, un seul mode Raman présente un déplacement de fréquence important en fonction de la température, le mode B_{1g} . Ce mode ne fait intervenir que le déplacement des atomes d'oxygène extérieurs aux plans CuO_2 . Le fort déplacement de ce mode avec la température est consistant avec une plus grande anharmonicité. Cette observation est en accord avec la proposition d'un déplacement de ces oxygènes en présence de cérium.

Le comportement des modes A_{1g} et B_{1g} ne présente pas d'anomalie. Les déplacements très faibles du mode A_{1g} avec l'augmentation de la concentration de dopant suggèrent un comportement à 2 modes. L'observation d'une épaule près de la position attendue pour un mode local du cérium est en accord avec cette hypothèse, à la condition qu'il y ait aussi un effet sur la force de rappel. Cette hypothèse ne peut toutefois pas, à elle seule, expliquer la présence des autres épaules.

D'autres épaules, plus faibles celles là, sont aussi observées près des phonons B_{1g} et E_g . La recherche d'une explication unique pour l'ensemble de ces modes supplémentaires nous

conduit à considérer des variations structurelles locales. Afin d'expliquer la présence de l'épaule du mode B_{1g} , il est nécessaire que la présence du cérium modifie le potentiel au niveau des atomes d'oxygène 3 et 4. Ces modifications structurelles sont probablement celles observées par diffusion des neutrons. Ces observations suggèrent donc une quantité importante de défauts associés au cérium. Il y a aussi la possibilité, si nous interprétons le mode à 585 cm^{-1} comme étant dû à un déplacement des atomes d'oxygène autour du Ce remplaçant le Nd, que cette même distorsion cause l'apparition de cette épaule. Nous associons donc les épaules aux modes d'une structure cristalline déformée près des défauts de substitution que constituent les atomes de cérium. Comme la fréquence des modes associés à la structure modifiée est presque identique à celle de la structure originale, les changements structuraux doivent être faibles. Par exemple, pour l'épaule du mode A_{1g} , 30% du déplacement en fréquence peut être attribué au changement de masse. Une question importante demeure toutefois : est-ce que les modifications structurales observées sont mieux interprétées comme étant des défauts ou comme indiquant une séparation de phases?

2.5 PHONONS INFRAROUGES

2.5.1 Réflectivité

La réflectance d'un composé est, par définition, le rapport du flux lumineux réfléchi par une surface semi-infinie et du flux lumineux incident sur cette surface. Pour une interface entre le vide et un échantillon de constante diélectrique $\epsilon(\omega)$, la réflectance et la constante diélectrique sont reliées par l'expression (Marion 1980)

$$[2.1] \quad R(\omega) = \left\| \frac{\sqrt{\varepsilon'(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon'(\omega)} + 1} \right\|^2$$

Notons que cette expression pour la réflectance n'est pas une fonction monotone de la partie réelle ou imaginaire de la constante diélectrique. En conséquence, l'analyse du comportement de la réflectance peut être subtile.

Une autre quantité utile, la constante de proportionnalité entre le champ électrique incident et le champ électrique réfléchi, est appelée coefficient complexe de réflexion. Nous noterons cette fonction $r(\omega)$. Puisque le flux lumineux est proportionnel au module carré du champ électrique de la lumière, nous avons la relation suivante :

$$[2.2] \quad R(\omega) = \|r(\omega)\|^2$$

avec

$$[2.3] \quad r(\omega) = \sqrt{R(\omega)} \times e^{i\varphi(\omega)}$$

Une des procédures d'analyse utilisées, l'inversion de Kramers-Krönig, vise à déterminer la phase du champ électrique réfléchi relativement à la phase du champ électrique incident, $\varphi(\omega)$, à partir de la mesure de la réflectance. Une fois cette phase déterminée, $r(\omega)$ est connu et donc, inversant l'équation 2.1,

$$[2.4] \quad \varepsilon(\omega) = \left[\frac{1 + r(\omega)}{1 - r(\omega)} \right]^2$$

la constante diélectrique est aussi connue. Cette méthode demande toutefois de connaître la réflectance sur un domaine de fréquence très large car la phase du coefficient complexe de réflexion est obtenue de la réflectance par une intégrale sur toutes les fréquences allant de zéro à l'infini :

$$[2.5] \quad \varphi(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln(R(s) / R(\omega))}{s^2 - \omega^2} ds$$

L'inversion de Kramers-Krönig demande aussi de connaître la réflectance avec une bonne précision.

Notons finalement que lorsque nous disposons de la constante diélectrique, l'ensemble des fonctions optiques qui lui sont reliées sont aussi connues. Nous utiliserons principalement la conductivité optique :

$$[2.6] \quad \sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \cdot \text{Im}(\varepsilon)$$

Nous utiliserons aussi la fonction de pertes que nous appellerons aussi l'absorption longitudinale :

$$[2.7] \quad A(\omega) = -\text{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)$$

2.5.2 Expérimentation

Nous avons observé les phonons infrarouges du NCCO en utilisant la technique de réflectance dans l'infrarouge lointain. Tel qu'expliqué dans la section précédente, la réflectance est le rapport du flux lumineux réfléchi sur le flux lumineux incident. Un interféromètre Bomem DA3.002 est utilisé pour mesurer ces deux intensités lumineuses. Le schéma de l'appareil est illustré à la figure 2.20.

Le principe de fonctionnement est le suivant : la source émet de la lumière sur une large bande de fréquences. La lumière est dirigée sur une séparatrice où une partie de l'onde est réfléchie et l'autre partie est transmise (idéalement 50% dans chaque faisceau). Un miroir mobile permet alors d'introduire une différence de parcours optique entre les deux faisceaux avant qu'ils ne se recombinent. L'interférence des deux faisceaux module l'intensité de la lumière détectée. L'intensité de la lumière, $I(\delta)$, est mesurée en fonction de la position du miroir mobile, δ . Cette quantité, à laquelle est soustraite la partie incohérente du signal, $I(\infty)$, est appelée l'interférogramme.

Chacune des sources et séparatrices ainsi que chacun des détecteurs utilisés possède sa propre bande passante. La sélection du domaine spectral à étudier fixe donc le choix de la source, de la séparatrice et du détecteur. Les détecteurs utilisés sont linéaires, c'est à dire que la tension (ou le courant) mesurée à la sortie du détecteur est proportionnelle au nombre total de photons incidents sur celui-ci, indépendamment de leur fréquence.

On démontre que l'intensité de la lumière en fonction de la fréquence peut-être obtenue à partir d'une transformée de Fourier de l'interférogramme (Bell 1972) :

$$[2.8] \quad B(\sigma) = \int_0^{\infty} [I(\delta) - I(\infty)] \cdot \cos(2\pi\sigma\delta) d\delta$$

L'obtention d'un spectre de réflectance demande donc de répéter deux fois la mesure de l'interférogramme. Lors de la première mesure, que nous appelons la référence, nous cherchons à déterminer l'intensité de la lumière incidente sur l'échantillon, $B_i(\sigma)$. Pour ce faire, un montage identique à celui utilisé pour mesurer la réflectance de l'échantillon est réalisé, avec la seule différence qu'un miroir est substitué à l'échantillon. Nous obtenons donc $B_m(\sigma) = R_m(\sigma)B_i(\sigma)$ où $R_m(\sigma)$ est la réflectance du miroir. L'expérience est ensuite reprise, avec l'échantillon en place cette fois, ce qui nous donne $B_e(\sigma) = R_e(\sigma)B_i(\sigma)$, $R_e(\sigma)$ étant la réflectance de l'échantillon. Le rapport de ces deux mesures élimine la distribution spectrale de la source, $B_i(\sigma)$, et nous laisse le rapport de la réflectance de l'échantillon sur la réflectance du miroir. La réflectance du miroir étant connue (nous la considérons généralement suffisamment près de 1 pour négliger la différence) la réflectance de l'échantillon, $R_e(\sigma)$, l'est aussi.

En pratique, la qualité de la surface des échantillons de NCCO étudiés n'est pas toujours très bonne. L'expression 2.1 pour la réflectance n'est valable que pour une surface plane et il est parfois nécessaire de compenser pour les effets associés au profil de la surface. La procédure de correction consiste à déposer une mince couche d'or ou d'aluminium sur l'échantillon et à utiliser la surface ainsi obtenue comme référence. La même procédure permet

aussi de corriger pour un faisceau lumineux dont le diamètre au foyer serait supérieur à la plus petite dimension de l'échantillon. L'utilisation de cette technique nous oblige toutefois à faire quatre mesures de l'intensité de la source afin de compenser pour le manque de stabilité à long terme de l'interféromètre. Cette correction double donc l'erreur sur la mesure de la réflectance en plus d'augmenter le niveau de bruit sur les spectres.

Pour les mesures entre 100 et 650 cm^{-1} , présentées aux figures 2.21, 2.24 et 2.34, la source utilisée était une tige de globalar, la séparatrice un film de mylar de $3\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur et le détecteur un bolomètre de Ge. Les mesures sont effectuées en fonction de la température. Le cryostat à circulation continue utilisé nous permet de varier la température entre 14K et 300K . L'échantillon est collé, avec de la laque d'argent, sur un support de cuivre en forme de cône. La pointe du cône est coupée de façon à avoir un diamètre inférieur à la plus petite dimension de l'échantillon. Cette construction permet d'éviter que de la lumière réfléchi par le support n'atteigne le détecteur et ne fausse ainsi la mesure du flux réfléchi par l'échantillon. Pour certaines mesures, un polariseur de type "grille de fils" sur un support de polyéthylène était placé entre le miroir de focalisation et le montage de réflectance (figure 2.20). L'angle d'incidence sur l'échantillon est de 20 degrés.

Pour les mesures sur l'échantillon de Nd_2CuO_4 , la lumière incidente se propageait presque parallèlement à la direction $[010]$ du cristal. Il était donc possible de faire les mesures avec de la lumière polarisée selon les axes **a** ou **c** simplement en changeant l'orientation du polariseur de 90° . Pour les mesures sur les échantillons de NCCO dopés, l'épaisseur des cristaux ($\cong 100\text{ }\mu\text{m}$) ne permettait pas d'obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant si la

lumière était incidente sur une face (100). Pour ces échantillons, nous avons fait les mesures avec de la lumière se propageant parallèlement à l'axe c . Le champ électrique était donc presque entièrement parallèle au plan CuO_2 . Comme le plan est isotrope pour des excitations dipolaires, le polariseur n'a pas été utilisé pour la mesure de réflectance des échantillons dopés. Une exception a toutefois été faite dans le cas des composés faiblement dopés où la composante du champ électrique selon l'axe c est suffisamment élevée pour exciter des phonons longitudinaux dans cette direction. À l'exception de ces phonons longitudinaux, les excitations ayant leur moment dipolaire le long de l'axe c n'ont donc pas pu être observées pour les échantillons dopés.

2.5.3 Résultats et analyse

Les spectres de réflectance du Nd_2CuO_4 non réduit, pour de la lumière polarisée parallèlement à l'axe a , à différentes températures sont présentés à la figure 2.21. Nous notons la présence de quatre bandes principales associées aux quatre phonons de symétrie E_g attendus pour cette polarisation (annexe 1).

La forme des bandes observées en réflectance est reliée de manière non triviale aux absorptions de la constante diélectrique. Les zones d'augmentation rapide correspondent généralement aux pôles de la constante diélectrique alors que les diminutions rapides correspondent approximativement aux zéros. Une analyse théorique des spectres de réflectance est toutefois nécessaire pour extraire les résonances de celle-ci avec un minimum de précision. Deux méthodes sont disponibles pour obtenir une information utile de la réflectance : la première est l'inversion de Kramers-Krönig, introduite précédemment, et la

seconde une modélisation de la constante diélectrique et un lissage des spectres à partir de l'expression 2.1.

Nous combinons ces deux techniques pour analyser nos spectres. L'inversion de Kramers-Krönig est utilisée afin de déterminer des paramètres initiaux pour les lissages. Toutefois, nous ne gardons pas les paramètres obtenus par inversion de Kramers-Krönig comme paramètres finaux à cause de l'erreur énorme obtenue par cette méthode (figures 2.22, 2.23, 2.25 et 2.26). Les figures 2.22 et 2.23 illustrent la conductivité et l'absorption longitudinale, obtenues par inversion de Kramers-Krönig, pour un champ électrique parallèle aux plans CuO_2 du NCO, aux basses températures. L'erreur sur ces quantités, dérivée de l'erreur expérimentale sur la réflectance, est aussi indiquée. Nous constatons que, pour une erreur de 5% sur la réflectance, l'erreur sur la conductivité atteint facilement 100%. Les pics se déplacent aussi de manière appréciable (20 à 30 cm^{-1}) et se déforment.

Malgré tout, l'inversion de Kramers-Krönig a le mérite de nous indiquer clairement le nombre de bandes sur les spectres. Les positions et les largeurs de ces bandes ne sont pas très précises mais elles sont quand même utilisables comme paramètres de départ pour des lissages. L'extrapolation de la conductivité optique à fréquence nulle étant nulle, l'inversion de Kramers-Krönig nous indique aussi que les échantillons de NCO non réduits sont des isolants.

Nous avons donc lissé les spectres de réflectance du Nd_2CuO_4 pour de la lumière polarisée dans la direction $[100]$ (figure 2.21) en utilisant le modèle factorisé de Berreman et Unterwald (1968) pour la constante diélectrique :

$$[2.9] \quad \varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \prod_{j=1}^N \frac{\omega_{Lj}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}$$

ainsi que la relation 2.1 entre la réflectance et la constante diélectrique. L'inversion de Kramers-Krönig indique clairement quatre phonons, tel qu'attendu. Nous avons donc inclus quatre modes pour les lissages. Dans l'expression pour la constante diélectrique (équation 2.9), chaque mode est représenté par sa fréquence transverse, ω_{Tj} , sa fréquence longitudinale, ω_{Lj} , et son amortissement γ_j .

La valeur initiale pour la fréquence transverse est déterminée à partir des maximums de la conductivité optique. De même, les fréquences longitudinales sont déterminées à partir de la position des résonances sur la fonction de pertes. La largeur est prise à demi-hauteur des bandes sur la conductivité ou bien sur l'absorption longitudinale, le modèle ne contenant pas de dépendance en fréquence pour le temps de vie des phonons.

Pour les quatre modes E_u , les paramètres ainsi obtenus sont reportés aux figures 2.30, 2.31, 2.32 et 2.33 qui représentent leur évolution en température. Comme pour les modes Raman, seul les trois modes ayant les fréquences les plus élevées, associés principalement à l'oxygène, montrent des déplacements en température appréciables. Les positions observées aux basses températures, sous la forme ω_t - ω_l , sont 134-139 cm^{-1} , 314-341 cm^{-1} , 358-434 cm^{-1} et 518-606 cm^{-1} . Ces fréquences sont comparables à celle rapportée par Heyen et al. (1990).

Les spectres de réflectance pour de la lumière polarisée selon l'axe c sont présentés à la figure 2.24. Nous avons procédé à l'analyse de la même façon que pour les spectres avec la

polarisation parallèle aux plans CuO_2 . La conductivité optique est donnée, à basse température, à la figure 2.25 et l'absorption longitudinale à la figure 2.26.

Nous notons une conductivité pratiquement nulle, aux fréquences nulles, confirmant le comportement isolant de cet échantillon. Les trois bandes observées sur la réflectance et la conductivité correspondent aux trois modes A_{2u} attendus. Le comportement en température de ces trois modes est présenté aux figures 2.27 à 2.29. Encore une fois, nous notons une absence d'anomalie qui confirme l'absence de transition structurelle dans ces composés.

Il est important de noter la position des zéros de la constante diélectrique à 144 cm^{-1} , 436 cm^{-1} et 576 cm^{-1} (figure 2.26). Ces fréquences correspondent à des excitations longitudinales des phonons de l'axe c qui sont observées directement sur la réflectance des composés faiblement dopés.

L'ensemble des modes de vibration infrarouges est donc observé et l'absence de bandes supplémentaires indique que les cristaux de NCO non réduits ont une bonne pureté. Nous n'observons aucune trace de contaminants par spectroscopie infrarouge.

Lorsque les échantillons sont dopés avec du cérium, la réflectance augmente rapidement et déjà, à $x=0.035$, les échantillons ont, du point de vue optique, un comportement métallique (figure 2.34). Une bande, appelée la MIF, se développe aussi dans l'infrarouge moyen (figure 2.35). Cette bande est interprétée comme étant due à des excitations du système de spins des plans CuO_2 (Perkins et al. 1993).

Pour les échantillons dopés, la réflectance de l'échantillon de $\text{Nd}_{1.965}\text{Ce}_{0.035}\text{CuO}_4$ est particulièrement intéressante. Nous pouvons noter, près de 433 cm^{-1} et 560 cm^{-1} deux bandes d'absorption qui correspondent à des fréquences longitudinales de modes de vibration selon l'axe c (figure 2.28 et 2.29). Or, la lumière était polarisée principalement dans la direction des plans. De telles bandes ont été rapportées par Reedyk et al. en 1992, dans d'autres SHTC que le NCCO, et interprétées en terme d'un couplage entre les modes longitudinaux de l'axe c et des excitations (non-identifiées) des plans CuO_2 . Nos mesures montrent que le champ électrique de la lumière doit absolument posséder une composante selon l'axe c pour que ces bandes soient observables. En effet, ces bandes disparaissent complètement si nous utilisons de la lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence (figure 2.34). Or, dans cette géométrie, la lumière ne possède aucune composante selon l'axe c . Cette observation nous suggère d'examiner la validé de l'approximation d'incidence normale que nous faisons, avant de tenter d'introduire des mécanismes de couplages exotiques entre les excitations de l'axe c et les excitations du plan de CuO_2 . Pour présenter la chose autrement, il nous semble que l'utilisation des équations de Fresnel pour un conducteur anisotrope devraient permettre de reproduire les réflectances observées, pour les polarisations perpendiculaires et parallèles au plan d'incidence.

Pour des concentrations en cérium plus élevées, les phonons disparaissent rapidement des spectres de réflectance (figure 2.36). Seul les modes E_u à 303 et 358 cm^{-1} ne sont pas complètement écrantés. Il est possible que la chute de réflectance à 430 cm^{-1} ait la même origine que pour $x=0.035$, soit une absorption par un phonon longitudinal de l'axe c .

La conductivité optique obtenue par inversion de Kramers-Krönig des spectres de réflectance des échantillons ayant $x=0.035$ et 0.06 sont présentés à la figure 2.37. Le nombre de phonons observés sur ces spectres ne correspond pas du tout à ce qui est attendu. En fait, la conductivité observée a une forte similarité avec la fonction α^2f observée par effet tunnel (Huang et al. 1990). Cette similitude avec la densité d'état démontre que, même pour ces faibles dopages, le cérium introduit suffisamment de désordre pour détruire en grande partie les règles de sélection infrarouge.

CHAPITRE 3

Champ cristallin dans le $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$

3.1 INTRODUCTION

3.1.1 Théorie du champ cristallin

Les électrons f des atomes de terres rares appartiennent à des couches électroniques internes et les fonctions d'onde de ces électrons ont peu de recouvrement avec les fonctions d'ondes des atomes voisins. Il est alors possible de traiter l'effet du potentiel coulombien des charges environnantes comme un potentiel externe agissant sur les électrons f considérés. Le point de départ de l'approximation du champ cristallin est donc un ion libre de la terre rare considérée, les fonctions d'ondes de cet ion étant supposées connues.

Pour les ions libres des terres rares, les niveaux d'énergie des électrons appartenant à la couche 4f sont bien caractérisés par les nombres quantiques L, S, J et J_z . L'interaction coulombienne entre les électrons f et le couplage spin-orbite conduisent aux règles de Hund (Kittel 1986). Ces règles affirment que, pour la configuration d'énergie minimale, les électrons d'une couche électronique donnée occupent les orbitales de façon à ce que :

- le spin total, S, prenne la valeur maximale consistante avec le principe d'exclusion de Pauli.
- le moment angulaire orbital total, L, prenne la valeur maximale consistante avec le spin total.
- le moment angulaire total, J, est égal à $|L-S|$ si la couche est moins que demi-remplie et $L+S$ si la couche est plus que demi-remplie.

Par exemple, pour l'ion Nd^{3+} qui possède 3 électrons f, nous aurons un spin total de $3/2$, un moment angulaire orbital de $3+2+1=6$ et un moment angulaire total de $|6 - 3/2|=9/2$. La notation spectroscopique ($^{2S+1}L_J$) pour ce multiplet est $^4I_{9/2}$. Pour les multiplets suivants, le spin et le moment angulaire orbital total ont une orientation relative différente. Ces multiplets sont notés $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ et $^4I_{15/2}$ (figure 3.1).

Pour résumer brièvement l'approche, lorsque l'ion est placé à l'intérieur d'une matrice cristalline, le champ électrique local associé au potentiel coulombien des charges entourant l'atome de la terre rare vient lever, par effet Stark, une partie de la dégénérescence résiduelle associée à J_z (figure 3.1). L'hamiltonien de perturbation considéré est de la forme

$$[3.1] \quad H_{cf} = \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{\|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i\|}$$

où \mathbf{R}_j désigne la position des ions entourant la terre rare et \mathbf{r}_i désigne la position des électrons f considérés.

Un développement multipolaire de ce potentiel est fait et tous les termes d'ordre inférieur ou égal à 6 sont conservés. Le théorème de Wigner-Eckart est enfin utilisé pour écrire l'hamiltonien obtenu en terme des opérateurs de moment angulaire.

L'hamiltonien final s'écrit sous la forme

$$[3.2] \quad H_{cf} = \sum_{kq} B_{kq} C_{kq}$$

les C_{kq} étant des opérateurs tensoriels s'écrivant en terme des opérateurs de moment angulaire. Les B_{kq} sont appelés paramètres du champs cristallin. Pour la symétrie C_{4v} , il y a 5 de ces paramètres non nuls, B_{20} , B_{40} , B_{60} , B_{44} et B_{64} . La procédure d'analyse consiste à diagonaliser la matrice représentant l'hamiltonien du champ cristallin, les B_{kq} et la position des multiplets de l'ion libre étant traités comme des paramètres qui sont ajustés pour que la position des niveaux calculés soit aussi près que possible de l'énergie des niveaux observés.

La dégénérescence finale des niveaux, qui dépend de la symétrie du site où se trouve l'atome de terre rare, peut être obtenue par des arguments de théorie des groupes (voir annexe 1.2). Il va sans dire que pour les atomes qui ont un nombre impair d'électrons f , comme le néodyme, le théorème de Kramers (Kramers 1930, Weinberg 1995) impose, en l'absence de champ magnétique, une dégénérescence d'au moins 2 des niveaux. Puisque l'atome de néodyme a trois électrons f , le cas d'un nombre impair d'électrons est celui qui nous concerne. Plus précisément, les multiplets $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ et $^4I_{15/2}$ de l'ion Nd^{3+} , que nous avons pu observer expérimentalement, nous intéressent. La section 2 de l'annexe 1 montre comment ces multiplets se divisent en doublets de Kramers de symétrie $E_{1/2}$ et $E_{3/2}$ et présente aussi les règles de sélection, Raman et infrarouges, pour les transitions entre ces doublets. L'effet des perturbations associés aux champs électriques et magnétiques sur les niveaux électroniques considérés sont illustrés à la figure 3.1.

3.1.2 Structure magnétique

Les échantillons de NCO ont une température de Néel de 250K. Les différentes structures magnétiques possibles pour ces composés ont été discutées par Blinkin et al. (1990). Les trois phases observées, en l'absence de champ magnétique appliqué, sont illustrées à la figure 3.2. Des phases supplémentaires, sous champ magnétique, existent aussi et sont discutées dans l'article de Skanthakumar et al. (1993).

La première transition magnétique se produit à 245K (Skanthakumar et al. 1989, Luke et al. 1990) : en abaissant la température, les spins des atomes de cuivre passent d'une phase paramagnétique à une phase antiferromagnétique. Pendant un certain temps, une incertitude a existé dans la littérature pour savoir si la structure de spins était colinéaire ou non-colinéaire. Les neutrons ne peuvent pas distinguer ces deux structures en l'absence d'un champ magnétique appliqué (Skanthakumar et al. 1993). Les mesures de diffusion des neutrons, avec un champ magnétique appliqué sur l'échantillon, ont été faites par Skanthakumar et al. en 1993 et la structure correcte est la structure non-colinéaire. Pour cette dernière, l'orientation des spins dans des plans adjacents change de 90 degrés (figure 3.2). Nous appellerons cette phase la phase I.

Toujours en diminuant la température, une seconde transition magnétique est observée à 75K (Skanthakumar et al. 1993, Endoh et al. 1989) dans laquelle chaque spin tourne localement de 90 degrés. Étant donné la structure quadratique, cette rotation des spins est équivalente à un changement du sens de rotation des spins d'un plan à l'autre. La phase obtenue peut aussi être visualisée en renversant le spin de l'atome de cuivre au centre de la

cellule unité sans modification de l'orientation des autres spins (figure 3.2). Nous désignerons cette phase comme étant la phase II.

Aux environs de 30K, une troisième transition de phase se produit et les spins des atomes de cuivre reviennent à l'orientation qu'ils avaient dans la phase haute température. Un moment magnétique induit sur l'ion néodyme, suffisamment grand pour être mesurable par diffusion des neutrons, distingue cette phase, notée phase III, de la phase I (Skanthakumar et al. 1989).

L'intensité de certains des pics observés par neutrons augmente de façon considérable aux environs de 2K (Lynn et al. 1990). Dans les échantillons dopés au cérium, où le magnétisme des ions de cuivre est absent, la transition observée lors de mesures de diffusion des neutrons (Lynn et al. 1990) est bien définie et est interprétée comme étant causée par la mise en ordre spontanée des moments magnétiques du néodyme à cette température. Pour le NCO, le paramètre d'ordre antiferromagnétique des atomes de néodyme est déjà non nul à haute température, à cause de l'effet Zeeman créé par le cuivre (Dufour et al. 1995). Il n'y a donc pas de transition de phase à 2K quoique, par extension du résultat des mesures sur les échantillons dopés au cérium, l'augmentation de l'intensité des pics de diffusion des neutrons est souvent associée à une température de mise en ordre de spins du néodyme dans le NCO. L'anomalie aux environs de 2K, sur la chaleur spécifique dans le NCO, s'interprète comme une anomalie de Schottky légèrement déformée par les interactions néodyme-néodyme (Boothroyd et al. 1990) et non pas comme la signature d'une transition de phase.

Nous montrerons, par notre étude Raman des transitions entre niveaux du champ cristallin, que le moment magnétique induit sur l'ion néodyme est présent dans les trois phases magnétiques et que l'orientation de ce moment magnétique est lié à l'orientation du moment magnétique des ions de cuivre.

3.2 ÉTUDES RAMAN

3.2.1 Résultats connus

Avant nos mesures de diffusion Raman, les principales observations des transitions entre les niveaux électroniques des ions néodyme dans le champ cristallin du NCO provenaient des mesures de diffusion des neutrons. Ces dernières rapportaient des transitions électroniques aux énergies de 0.5, 129, 168, 218 et 753 cm^{-1} (Boothroyd et al. 1992). Toutefois, étant donné le faible nombre de niveaux électroniques détectés par les mesures de diffusion des neutrons, les différents groupes étaient incapables de s'entendre sur les paramètres de l'hamiltonien décrivant correctement les multiplets du néodyme dans le champ cristallin du Nd_2CuO_4 (Boothroyd et al. 1992).

A notre connaissance, le premier groupe qui mentionne l'observation par spectroscopie Raman de transitions entre les niveaux d'un multiplet de l'atome de néodyme, dans le NCO, est celui de Sanjuán (1993). Toutefois, la première équipe à publier une étude détaillée des résultats de diffusion Raman est celle de Jandl (1993). Dans cet article, Jandl et al. (1993) rapportait les quatre transitions entre les sous-niveaux du multiplet $^4\text{I}_{9/2}$ aux énergies de 119, 170, 206 et 753 cm^{-1} , en excellent accord avec les résultats des neutrons (Boothroyd et al.

1992). Des transitions importantes étaient aussi observées (Jandl et al. 1993) aux énergies de 1983, 1998 et 2014 cm^{-1} . Ces transitions se font entre le doublet de Kramers d'énergie la plus basse et des sous-niveaux du multiplet $^4I_{11/2}$. Ces trois séries de transitions sont clairement des doublets Raman (figure 3.3 a et b).

Partant de l'hypothèse, suggérée par les mesures de diffusion des neutrons, que le doublet de Kramers d'énergie la plus basse était de symétrie $E_{1/2}$, Jandl et son équipe avaient donc clairement établi la position des trois sous-niveaux de symétrie $E_{1/2}$ du multiplet $^4I_{11/2}$. À plus haute température, la population thermique des sous-niveaux à 119 et 170 cm^{-1} permettait aussi à Jandl et al. (1993) de positionner deux des trois niveaux $E_{3/2}$ du multiplet $^4I_{11/2}$ à des énergies de 1964 et 1988 cm^{-1} . Les résultats subséquents (Jandl et al. 1995) n'ont toutefois pas confirmé l'assignation de ces deux sous-niveaux. Jandl et al. (1993) démontraient donc la possibilité d'observer ces transitions par spectroscopie Raman et fournissaient déjà un ensemble intéressant de niveaux pour les modélisations.

Par la suite, nous avons pu montrer (Dufour et al. 1994) l'existence d'une interaction d'échange entre les spins des atomes de cuivre des plans CuO_2 et les moments magnétiques des atomes de néodyme. Nous avons aussi observé des effets plus fins, tel que des variations de la séparation entre les composantes des doublets de Kramers causées par un champ magnétique dipolaire. Nous aurons l'occasion de revenir sur ces résultats dans l'exposé de ce chapitre.

Nos études Raman se sont poursuivies avec une étude d'échantillons réduits et non réduits. Cette étude était suggérée par nos résultats de réflectance infrarouge qui montraient un effet spectaculaire de la réduction des échantillons sur les spectres d'absorption (section 2 du présent chapitre). Ce travail Raman, où nous avons utilisé plusieurs raies laser, nous a permis d'observer un très grand nombre de transitions (tableau 3.5), en partie grâce à des effets de résonances. De plus, nous avons observé l'apparition de bandes de luminescence, bandes absentes des échantillons non réduits. Cette observation nous amenait à spéculer que la réduction faisait disparaître certain processus de relaxation non radiatif des électrons f. Il y aurait donc une amélioration de la qualité cristalline par le traitement de réduction thermique. Comme la réduction enlève des atomes d'oxygène de la structure cristalline, une amélioration de la qualité des cristaux signifie donc que les atomes éliminés étaient présents comme défauts dans la structure. Ces résultats de diffusion Raman (Jandl et al. 1995) ont donc permis de confirmer la présence d'atomes d'oxygène supplémentaires que nous avions suggérée à partir des résultats de réflectance infrarouge. Cette proposition est en accord avec plusieurs mesures de diffusion des neutrons (Radaelli et al. 1994, Schultz et al. 1996). Le travail de Jandl et al. (1995) contient aussi une étude complète des règles de sélection et montre clairement que le niveau d'énergie le plus bas a la symétrie $E_{1/2}$. L'observation des doublets de Kramers dans les échantillons réduits, sans déplacement des niveaux ou changement de la séparation de ces doublets, montre aussi que les niveaux observés par spectroscopie Raman ne sont pas ceux qui sont perturbés par la présence des atomes d'oxygène supplémentaires.

Enfin, nous avons étudié des échantillons dopés au cérium. L'observation d'un nombre de transitions triplé nous conduisait à conclure que la présence du cérium introduisait trois sites inéquivalents pour l'ion de néodyme (Jandl et al. 1996). Un de ces sites est consistant avec le schéma de niveaux non perturbé du NCO, le second aurait aussi la symétrie C_{4v} , alors que le troisième est beaucoup plus fortement affecté et aurait une symétrie différente (Jandl et al. 1996).

Cette étude (Jandl et al. 1996) montre qu'il est possible d'observer, même dans les échantillons de NCCO ayant $x=0.15$, une structure de doublet sur les transitions Raman entre niveaux électroniques. Il est donc possible qu'il y ait persistance du magnétisme dans certains microdomaines des échantillons. Cette hypothèse est consistante avec les mesures de résonance des muons qui montrent une température de Néel d'environ 100K pour les échantillons non réduits ayant $x=0.15$ (Luke et al. 1990). L'hypothèse alternative est que, à cause d'une dynamique très lente des spins des cuivres même dans la phase paramagnétique (d'après Thurston et al. 1990, les spins sont corrélés sur des distance d'environ 50 cellules unité à 350K), le moment magnétique des ions néodyme arrive à suivre, adiabatiquement, l'orientation des spins du cuivre. La levée de la dégénérescence due à l'effet Zeeman subsisterait donc, même s'il n'y a pas d'ordre à longue portée des spins du cuivre. Cette hypothèse est celle émise pour expliquer l'observation de fermions lourds (Fulde et al. 1993 et 1995), l'effet Zeeman remplaçant l'effet Kondo. Des mesures Raman sur des échantillons pour lesquels une absence d'ordre magnétique a été confirmée expérimentalement pourrait départager les alternatives précédentes.

D'autres groupes ont depuis publié des résultats de diffusion Raman par les niveaux du champ cristallin du Pr_2CuO_4 et observés certains niveaux du champs cristallin dans des échantillons dopés au cérium (Sanjurjo et al. 1995, Stadlober et al. 1995).

3.2.2 Expérimentation

Les échantillons étudiés sont les mêmes que ceux décrits au chapitre 1. La procédure expérimentale et la notation utilisée pour les mesures de diffusion Raman Stokes sont aussi les mêmes que celles décrites au chapitre 2. Ces mesures ont été faites à l'institut Max-Planck pour l'étude des solides. Pour les mesures qui suivent, nous avons utilisé la configuration (ZZ).

3.2.3 Résultats

Nous présentons à la figure 3.3 les spectres Raman des doublets près de 2000 cm^{-1} . Nous observons trois doublets entre 1960 et 2030 cm^{-1} . Les bandes observées sur ce spectre font intervenir des transitions entre les deux composantes du doublet de Kramers d'énergie la plus basse (multiplet $^4I_{9/2}$) et les composantes d'un des doublets de Kramers du multiplet $^4I_{11/2}$. Les points sont les résultats expérimentaux et la courbe en traits pleins sont les résultats des lissages avec un modèle que nous discuterons bientôt. La température de l'échantillon étant importante pour l'analyse que nous avons faite de ces spectres, nous avons indiqué, entre parenthèses, un estimé de la température réelle de l'échantillon. Cet estimé de la température est obtenu en supposant que les discontinuités du rapport des amplitudes, que nous observons à 22 et 62K (figure 3.3), sont causées par les deux transitions magnétiques rapportées à 30 et

75K (Skanthakumar et al. 1993, Endoh et al. 1989). L'échauffement local de l'échantillon par l'absorption de la lumière du laser cause le déplacement de température.

L'analyse de groupe (annexe A1.2) montre que seules les transitions entre niveaux de même symétrie sont permises pour la configuration (ZZ). Aux basses températures, seul le doublet d'énergie la plus basse, ayant la symétrie $E_{1/2}$ (Jandl et al. 1995), est occupé. Comme les trois doublets (figure 3.3) sont présents à basse température, les transitions doivent se faire à partir du doublet de Kramers de plus basse énergie. Nous interprétons donc ces trois doublets Raman comme étant les trois transitions attendues (annexe A1.2) entre les niveaux de symétrie $E_{1/2}$. L'analyse théorique (tableau 3.5 à la fin du chapitre) suggère toutefois qu'un de ces niveaux est de symétrie $E_{3/2}$. La résolution de cette difficulté demande l'examen de l'évolution de l'intensité de ces transitions avec différentes raies laser afin de vérifier si une des transitions présente un comportement résonant qui invaliderait les règles de sélection. L'effet sur les règles de sélection de la diminution de symétrie associée à la présence du champ magnétique appliqué sur l'atome de néodyme demande aussi à être examiné.

Originellement, Jandl et son équipe (1993) avait suggéré que la cause du dédoublement des transitions pouvait être soit

- Une séparation de Davydov due à la présence de deux ions de néodyme formant une molécule dans la cellule primitive.

ou

- Une levée de la dégénérescence de Kramers par l'interaction d'échange néodyme-néodyme.

En se basant sur le fait que le néodyme, dans le NCO, ne développe de moment magnétique appréciable qu'en dessous de 30K et que la séparation du doublet persistait sur les spectres Raman jusqu'à 150K, Jandl et al. (1993) favorisèrent l'hypothèse d'une séparation du doublet causée par l'effet Davydov. Toutefois, les deux interprétations précédentes négligent la possibilité d'une interaction d'échange avec l'atome de cuivre, interaction qui était suggérée par les mesures de diffusion des neutrons et par l'analyse des mesures de chaleur spécifique (Boothroyd et al. 1990 et 1992).

Tel que discuté ci-après, l'observation d'un effet important des réorientations des spins du cuivre sur ces niveaux suggère que cette troisième hypothèse est celle qui est correcte. Nous croyons donc, maintenant, que l'interaction d'échange néodyme-cuivre cause la levée de dégénérescence de Kramers des doublets.

Un des paramètres importants, la séparation en énergie entre les composantes du doublet de Kramers de plus basse énergie, ne peut toutefois pas être déterminée directement à partir de la séparation des pics observée par spectroscopie Raman. La séparation des bandes observées peut faire intervenir la somme ou la différence des séparations en énergie entre les composantes des doublets de départ et d'arrivée. La mesure de la séparation entre les bandes obtenues par spectroscopie Raman ne nous fournit donc qu'une seule valeur pour solutionner le système de deux équations et deux inconnues.

Les deux points importants, à remarquer à la figure 3.3, qui nous permettront de résoudre ces problèmes sont :

- une *décroissance* globale de l'intensité de la *composante haute fréquence* du doublet relativement à la composante basse fréquence en fonction de la température.
- les discontinuités du rapport des amplitudes de ces deux composantes à 30 K et 75 K.

À la figure 3.4, nous présentons les autres transitions que nous avons pu observer par spectroscopie Raman, en l'absence d'effet résonnant. Dans le cas de ces pics, aucun doublet n'est évident. Notons que le pic observé à 3955 cm^{-1} est deux fois plus large que celui qui est vu à 3923 cm^{-1} , ce qui pourrait indiquer la présence de deux transitions. Il est donc possible de suggérer, sans toutefois pouvoir conclure, que pour ces transitions nous observons la différence de séparation entre les composantes du doublet de l'état excité et les composantes du doublet de l'état fondamental. Dans un cas comme celui là, une séparation nulle est obtenue si la séparation en énergie des sous-niveaux du doublet excité est comparable à celle de l'état fondamental.

3.2.4 Analyse

Nous avons lissé les spectres Raman de la figure 3.3 avec une somme de fonctions gaussiennes. Nous choisissons ce profil de raie car, contrairement au profil de Lorentz, il reproduit très bien la forme de la raie observée expérimentalement. Une bande de forme gaussienne indique fréquemment qu'une distribution de la fréquence de résonance est responsable de l'élargissement du pic (élargissement inhomogène) et non pas le temps de vie de l'excitation (élargissement homogène). Il semble donc que les transitions du champ cristallin ont des fréquences légèrement différentes dans différentes cellules unités, présumément à cause des variations dans le champ électrique local causées par des défauts. Cette

interprétation de la forme de la raie justifie aussi l'utilisation de l'amplitude plutôt que de la surface du pic dans l'analyse des résultats. A partir des lissages, nous avons extrait la position, la largeur et l'amplitude de chacun des pics. Nous présentons les résultats des lissages aux figures 3.5, 3.6 et 3.7 où nous pouvons voir l'évolution en température des paramètres obtenus. Nous notons aussi, à la figure 3.6, que la largeur est pratiquement indépendante de la température : l'utilisation de l'amplitude des transitions plutôt que de la surface des pics pour l'analyse du rapport des sections efficaces de diffusion n'est donc pas critique.

Nous présentons le rapport des amplitudes des composantes (1993 cm^{-1} et 1999 cm^{-1}) du doublet principal à la figure 3.5. Le rapport d'amplitude est beaucoup plus fiable que l'évolution des amplitudes individuelles car nous n'avons fait aucune tentative pour mesurer la section efficace de diffusion en terme absolu. Nous remarquons que le rapport d'amplitude (figure 3.5) montre un comportement qui n'est pas monotone, avec des changements de pente très clairs à 30K et 75K. La discontinuité à 30K est aussi clairement visible sur la séparation du doublet (figure 3.7). Nous associons ces discontinuités (figure 3.5 et figure 3.7) à un effet des réorientations du système des spins du cuivre sur les transitions du champ cristallin. L'origine de ces discontinuités peut être expliquée quantitativement à partir des trois hypothèses suivantes :

- L'interaction d'échange Nd-Cu et le champ dipolaire magnétique du cuivre au site du néodyme causent la séparation des doublets de Kramers.
- L'efficacité de la diffusion Raman pour les deux composantes du doublet n'est pas exactement la même.

- Le rapport de ces amplitudes de diffusion est indépendant de la température en dessous de 100K et demeure le même pour les trois phases.

L'existence d'une interaction d'échange entre le spin des atomes de cuivre et le moment magnétique des ions néodyme, notre premier postulat, a déjà été utilisée par d'autres groupes pour expliquer les résultats de mesures de diffusion de neutrons ainsi que des mesures de chaleur spécifique. Pour ces deux types d'expériences, elle conduit à un bon accord entre la modélisation et les résultats expérimentaux (Boothroyd et al. 1990 et 1992). Toutefois, les effets observés par les groupes précédents se limitent à la phase III (figure 3.2). Il n'y a donc aucune signature des spins du cuivre : l'explication des données de Boothroyd et al. (1990 et 1992) exige la présence d'un champ magnétique statique, champ qui peut être fourni par l'interaction d'échange Cu-Nd à des températures bien inférieures à la température de Néel. Le présent travail couvre un intervalle de température permettant de traverser deux transitions de phases magnétiques dont l'effet est de renverser les spins des atomes de cuivre dans un des plans CuO_2 relativement au précédent (figure 3.2). Ces transitions renversent donc aussi le champ d'échange sur le site de l'ion de néodyme, relativement aux spins des atomes de cuivre qui sont les plus proches voisins (figure 3.2). L'origine du champ magnétique est donc très claire. À cause de l'arrangement antiferromagnétique des spins internes aux plans CuO_2 , le champ d'échange des atomes de cuivre appartenant aux sites plus proches voisins à un ion Nd donné s'annule au site de cet ion Nd. Une contribution non nulle provient du spin des atomes de cuivre dans les plans seconds voisins. Dans la représentation de la figure 3.2, ceci résulte en un renversement du champ d'échange dû au cuivre sur tous les ions Nd. Notons aussi qu'aux transitions de phase où le champ d'échange change de direction, le champ magnétique

dipolaire, induit principalement par les plus proches voisins, ne le fait pas. L'effet d'un renversement du champ magnétique total dû au cuivre est un renversement du moment magnétique du néodyme, inversant ainsi les deux composantes du doublet de Kramers.

Si le champ d'échange est traité comme un champ magnétique externe, il est clair, sur la base de la symétrie d'inversion du temps, qu'un mélange entre les états du néodyme ne permettrait pas de reproduire le comportement du rapport d'amplitude : un renversement du moment magnétique et du champ magnétique appliqué ne peut pas modifier la situation physique.

Comme le renversement des spins est relatif au plan des plus proches voisins, l'interaction avec ces derniers doit aussi jouer un rôle. La petite différence entre l'amplitude de transition des deux composantes du doublet de Kramers peut être comprise qualitativement sur la base des interactions (Nd-Cu) au premier et au second voisin. L'interaction avec les atomes de cuivre les plus près devrait induire une certaine fraction de la fonction d'onde du cuivre dans les états du champ cristallin du néodyme. Ce mélange devrait être dépendant du spin et conduirait à une différence entre l'intensité des deux composantes du doublet. Ce même mélange donnerait aussi un moment magnétique de grandeur légèrement différent aux deux composantes du doublet de Kramers. Cette différence serait responsable du fait que la discontinuité de fréquence apparaît principalement sur une des composantes de la transition Raman (figure 3.7 a). Puisque l'effet des seconds voisins est renversé à la transition de phase, nous nous attendons à ce que l'effet du mélange sur l'intensité soit aussi renversé (ainsi que l'effet du champ dipolaire sur la séparation).

Nous avons besoin du champ magnétique dipolaire pour expliquer les discontinuités dans la séparation des doublets (figure 3.7 b). Dans la phase I, (figure 3.2 a), la composante principale du champ magnétique dipolaire, créée par les atomes de cuivre, au site du néodyme est parallèle au champ d'échange et a la même direction. Le champ magnétique total est donc plus grand que le champ d'échange seul, ce qui augmente la séparation entre les composantes des doublets. Dans la phase II (figure 3.2 b), l'orientation du champ dipolaire magnétique demeure la même alors que, tel que discuté précédemment, la direction du champ d'échange est renversée. Le champ magnétique total diminue donc par rapport au champ d'échange seul, conduisant à une diminution de la séparation des doublets. Utilisant un moment magnétique de $0.4\mu_B$ pour l'ion de cuivre (Skanthakumar et al. 1989), nous avons calculé que le champ magnétique dipolaire diminue de 750 Gauss lorsque le cristal de NCO passe de la phase III à la phase II. Cette variation du champ magnétique change la séparation entre les composantes du doublet de Kramers de plus basse énergie d'environ 0.1 cm^{-1} . En supposant que l'effet sur l'état excité est du même ordre de grandeur, nous nous attendons à une décroissance de la séparation entre les transitions d'environ 0.2 cm^{-1} , lors du passage de la phase III à la phase II. L'accord avec la valeur observée de $0.3 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ (figure 3.7b) est excellent.

L'analyse précédente suggère de lisser les résultats de la figure 3.5 avec la fonction suivante :

$$f(T, \beta, \Delta) = \begin{cases} \beta \cdot e^{\frac{\Delta}{kT}} & \text{pour } 14\text{K} < T < 30\text{K} \text{ et } T > 75\text{K} \\ \beta^{-1} \cdot e^{\frac{\Delta}{kT}} & \text{pour } 30\text{K} < T < 75\text{K} \end{cases}$$

où β est le rapport, indépendant de la température, des amplitudes des composantes du doublet de Kramers et Δ est la séparation en énergie des composantes du doublet induite par le champ magnétique du cuivre (indépendant de la température sur l'intervalle couvert). Dans la phase intermédiaire, le rapport d'amplitude s'inverse car l'ordre des niveaux d'énergie est inversé, sans changement de la séparation de ces niveaux. Comme nous le constatons (figure 3.5), ce modèle reproduit très bien le rapport d'amplitude sur tout le domaine de température étudié, donnant ainsi une première évidence directe que les moments magnétiques des atomes de néodyme suivent l'orientation des moments magnétiques des atomes de cuivre aux transitions de phases à 30K et 75K.

A partir du modèle, nous obtenons un rapport d'amplitude de 1.06 et une séparation de $3 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ pour la différence d'énergie entre les composantes du doublet de Kramers ayant la plus basse énergie. La valeur de cette séparation est en bon accord avec la valeur obtenue par mesures de diffusion des neutrons et de chaleur spécifique (Boothroyd et al. 1990 et 1992).

Il faut noter qu'à partir de cette valeur pour la séparation du fondamental nous pouvons aussi déduire que la séparation du niveau excité est de $3 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ et que la séparation du doublet est la somme des séparations des niveaux. Si nous assignons la valeur de 0 cm^{-1} au niveau le plus bas, les positions des niveaux sont alors 0 cm^{-1} , 3 cm^{-1} , 1996 cm^{-1} et 1999 cm^{-1} . Les transitions se font de 0 cm^{-1} à 1999 cm^{-1} et de 3 cm^{-1} à 1996 cm^{-1} . Si la séparation observée était due à la différence des séparations des niveaux, le schéma serait 0 cm^{-1} , 3 cm^{-1} , 1993 cm^{-1} , 2002 cm^{-1} , les transitions se faisant de 0 à 1993 cm^{-1} pour la transition de basse énergie et de 3 à 2002 cm^{-1} pour la transition de haute énergie. Dans le premier cas (somme des séparations), la

transition à haute énergie est celle à partir du niveau le plus bas alors que dans le second cas (différence des séparation) la transition à basse énergie est celle à partir du niveau le plus bas. Le second cas est inconsistant avec la figure 3.5 où le rapport d'intensité de la transition à 1999 cm^{-1} sur celle de la transition à 1993 cm^{-1} est présenté : l'occupation des niveaux indique clairement que la transition à haute énergie est celle à partir du niveau le plus bas en énergie.

3.3 ÉTUDES INFRAROUGES

3.3.1 Expérimentation

La technique expérimentale utilisée pour mesurer la réflectance est décrite au chapitre 2. Toutefois, l'objectif du présent chapitre est de décrire les transitions électroniques intermultiplets des ions néodyme, et non pas les phonons. Nous avons donc concentré nos mesures dans des intervalles de fréquences autour de 2000 , 4000 et 6000 cm^{-1} . Nous avons aussi tenté une mesure entre 8500 et 20000 cm^{-1} , afin de voir s'il nous était possible de reproduire les résultats de Jones (1992), mais sans succès. Nous croyons que cet échec est causé par un rapport signal sur bruit insuffisant de notre appareillage comparativement au spectromètre de Jones et al. (1992) qui avait été construit spécialement pour réaliser cette mesure.

Les différentes combinaisons du matériel utilisé pour obtenir la réflectance sont indiquées dans le tableau 3.1. Notons qu'il est possible de couvrir la région 1800 à 8000 cm^{-1} avec une seule combinaison du matériel, sans toutefois optimiser le rapport signal sur bruit.

Comme les bandes observées sont faibles, cette optimisation des conditions expérimentales est nécessaire.

Tableau 3.1 Combinaisons des sources, séparatrices et détecteurs utilisés lors des mesures de réflectance présentées dans ce chapitre.

Intervalle	Source	Séparatrice	Détecteur
1800 à 2500 cm^{-1}	carbone et filtre	KBr	InSb
2200 à 4500 cm^{-1}	globalar	KBr	InSb et filtre froid
3000 à 5000 cm^{-1}	globalar	CaF_2	InSb et filtre froid
4000 à 8000 cm^{-1}	quartz-halogène	CaF_2	InSb et filtre froid

Les mesures de réflectance en fonction de la température, sur l'intervalle de 1800 cm^{-1} à 8000 cm^{-1} , ont été faites sur les trois échantillons de Nd_2CuO_4 décrit au chapitre 1, avant et après des traitements thermiques ainsi qu'un polissage. Le traitement de réduction thermique consistait à placer l'échantillon dans un four à 850 °C, pendant 15 heures, avec une circulation d'un gaz inerte (argon ou azote). La seule utilité du gaz inerte est d'éliminer l'oxygène retiré du cristal. Le traitement d'oxygénation des cristaux se fait dans des conditions thermiques identiques à la réduction, la circulation de gaz inerte étant remplacée par une circulation d'oxygène.

Dans la plupart des cas, la normalisation des spectres de réflectance est faite en utilisant une évaporation d'or sur l'échantillon étudié. Cette façon de procéder permet de compenser pour les défauts sur la surface de l'échantillon, ce qui augmente généralement la précision sur la réflectivité absolue. Cette procédure n'a toutefois pas été appliquée aux échantillons réduits : l'amplitude des bandes observées est très faible et cette méthode requiert deux références intermédiaires qui ont pour effet de diminuer le rapport signal sur bruit du spectre

final. Pour les échantillons réduits, la normalisation a donc été faite avec un miroir d'aluminium placé dans des conditions similaires à celles utilisées pour la mesure du spectre de l'échantillon (même fenêtre sur le cryostat, même température, même distance entre le miroir et la fenêtre que pour l'échantillon). Malgré ces précautions, la qualité de la surface du miroir étant meilleure que celle de l'échantillon, la réflectance mesurée est environ deux fois plus faible que la réflectivité. Nous avons tenu compte de cet effet en multipliant la réflectance des échantillons réduits par un facteur 2 avant de faire l'analyse des spectres.

3.3.2 Résultats et analyse

Trois séries de transitions, à partir des sous-niveaux du multiplet $^4I_{9/2}$, ont été couvertes par nos mesures : $^4I_{11/2}$ près de 2000 cm^{-1} , $^4I_{13/2}$ près de 4000 cm^{-1} et $^4I_{15/2}$ près de 6000 cm^{-1} , en fonction de la température, pour des échantillons réduits, non réduits et enfin un échantillon non réduit et poli. Une partie des spectres obtenus, à la température ambiante, sont présentés aux figures 3.8 à 3.11. Pour la région où les transitions vers les niveaux du multiplet $^4I_{11/2}$ sont attendues (2000 cm^{-1}), aucune bande n'est observée à 300K. Pour les autres régions, l'accord entre la position des bandes observées par spectroscopie infrarouge et les positions observées par spectroscopie Raman ou prédites (figure 3.10, 3.14 et tableau 3.5) démontre clairement que les transitions observées dans l'infrarouge moyen sont des transitions intermultiplets des ions Nd^{3+} .

Nous devons aussi nous demander si les transitions sont d'origine dipolaire électrique ou bien dipolaire magnétique. Les transitions ne sont vues que pour de la lumière polarisée avec

le champ électrique selon l'axe c. Les configurations où la lumière était polarisée selon l'axe a en se propageant selon l'axe b (champ magnétique parallèle à l'axe c) ou polarisée selon l'axe a en se propageant selon l'axe c (champ magnétique parallèle aux plans CuO_2) n'ont pas permis d'observer les bandes. Nous en concluons donc que les transitions sont d'origine dipolaire électrique. Nous avons aussi vérifié que l'utilisation des polarisations parallèles ou perpendiculaires au plan d'incidence n'avait aucun effet visible sur la réflectance mesurée. Ces bandes ne sont donc pas dues à l'absorption de la composante longitudinale du champ électrique que la lumière acquiert lors de la propagation dans un milieu conducteur anisotrope, en incidence oblique.

Avant d'aller plus loin, nous devons noter que les bandes observées sur la réflectance ont une forme anormale pour des transitions dipolaires observées par réflectance. Trois hypothèses peuvent être émises pour expliquer cette forme d'absorption :

- Les bandes sont causées par des processus antirésonnants observés par réflexion sur la face avant de l'échantillon.
- Les bandes sont des absorptions observées par double transmission dans un film se formant à la surface de l'échantillon.
- Les bandes sont des absorptions observées par une double transmission à travers l'échantillon (réflexion sur la face arrière).

L'hypothèse des processus antirésonnants est peu plausible : le couplage d'une excitation localisée avec un continuum peut donner lieu à toute une variété de formes de raies (profil de Fano). Toutefois, lorsque ce type de couplage est observé, il est rare qu'il donne la même forme à toutes les transitions. De plus, nous avons pu mesurer explicitement une

transmission non-nulle, pour de la lumière polarisée le long de l'axe c dans des échantillons non réduits.

Afin de tester la seconde hypothèse, nous avons effectué le polissage d'un échantillon non réduit, éliminant ainsi une couche de plusieurs microns d'épaisseur à la surface de l'échantillon. Ce traitement de la surface n'a eu aucun effet sur l'amplitude des bandes observées. Cette expérience, combinée avec le fait que les traitements thermiques sont réversibles, démontre que nous observons une propriété volumique.

L'hypothèse la plus plausible semble donc être que les transitions intermultiplets, dans les échantillons non réduits, sont observées par double transmission à travers les échantillons. Nous interprétons donc les bandes comme étant des absorptions dues aux transitions intermultiplets de l'ion Nd^{3+} . L'énergie de ces transitions peut donc être déterminée à partir de la position des minimums sur la réflectance.

Lorsque les règles de sélection sont satisfaites, l'analyse de groupe (section 2 de l'annexe 1) montre que seules les transitions $E_{1/2}$ à $E_{1/2}$ et $E_{3/2}$ à $E_{3/2}$ sont permises pour de la lumière polarisée parallèlement à l'axe c. Les mesures Raman ayant montré que le niveau de plus basse énergie avait la symétrie $E_{1/2}$ (Jandl et al. 1995), nous nous attendons à observer deux niveaux autour de 2000 cm^{-1} (${}^4I_{11/2} \rightarrow 2E_{1/2} + 4E_{3/2}$), trois niveaux autour de 4000 cm^{-1} (${}^4I_{13/2} \rightarrow 3E_{1/2} + 4E_{3/2}$) et quatre niveaux autour de 6000 cm^{-1} (${}^4I_{15/2} \rightarrow 4E_{1/2} + 4E_{3/2}$).

Si nous ne tenons pas compte des règles de sélection, en l'absence de champ magnétique et à basse température, nous pourrions obtenir un maximum de 6 bandes autour de 2000 cm^{-1} , 7 bandes autour de 4000 cm^{-1} et de 8 bandes autour de 6000 cm^{-1} .

Les résultats de diffusion Raman, la position de bandes observées par spectroscopie infrarouge et les prédictions du modèle sont reportées dans le tableau 3.5. Comme nous pouvons le constater, les mesures infrarouges fournissent un ensemble de transitions presque complet. Toutefois, il est clair que les règles de sélection, $E_{1/2}$ à $E_{1/2}$ et $E_{3/2}$ à $E_{3/2}$, ne sont pas satisfaites, pour les échantillons non réduits. Ce bris des règles de sélection est une indication claire qu'une partie des sites observés par spectroscopie infrarouge dans les échantillons non réduits ont une symétrie inférieure à C_{4v} .

Nous pouvons aussi constater à la figure 3.10, que la position des niveaux prédits par le modèle (tableau 3.5) ne rend compte que d'une partie des transitions observées.

Pour la série de bandes près de 6000 cm^{-1} , l'ensemble des pics supplémentaires observés à basse température peut être expliqué si le photon absorbé excite à la fois un phonon et une transition entre niveaux du champ cristallin (tableau 3.2). Cette explication n'est toutefois pas toujours consistante avec la dépendance en température observée. Par exemple, la bande à 6555 cm^{-1} (figure 3.10) reproduit la dépendance en température de la bande à 6588 cm^{-1} (figure 3.12). Cette bande correspondrait à une excitation du Nd^{3+} au niveau 6399 cm^{-1} et à l'émission d'un phonon LO de symétrie E_u à 144 cm^{-1} . Le processus total requiert une énergie de 6544 cm^{-1} , en accord raisonnable avec la valeur de 6555 cm^{-1} observée. Toutefois, à 230K,

l'énergie de la transition observée est déplacée de 8 cm^{-1} vers les basses fréquences, alors que les énergies du phonon (figure 2.27) ainsi que celle de la transition électronique à 6399 cm^{-1} sont inchangées. De plus, la bande à 6555 cm^{-1} suit de tellement près le comportement en température de la bande à 6588 cm^{-1} , qu'il nous semble clair que les deux bandes sont en relation : la séparation est de 31 cm^{-1} , indépendamment de la température (figure 3.12). La bande près de 6555 cm^{-1} subit toutefois un amortissement important près de la température de Néel. Nous pouvons émettre l'hypothèse que cette bande est causée par une transition assistée par l'absorption d'une excitation magnétique. L'excitation magnétique en question devrait avoir une énergie d'environ 31 cm^{-1} , ceci indépendamment de la température. Cette valeur est du même ordre de grandeur que l'énergie prédite pour les magnons du centre de zone (Sobolev et al. 1995). Toutefois, la chute d'intensité de cette bande, attendue à basse température, ainsi que la présence de la bande symétrique correspondant au processus d'émission ne sont pas observées.

Il faut donc rejeter l'hypothèse de l'absorption d'un magnon (ou de toutes autres quasiparticules).

Il semble donc que ce pic doive être associé à un site non équivalent. Le temps de vie de cette transition (figure 3.13) dépendrait de la température, possiblement à cause d'un couplage au système de spins du cuivre. Dans le cas des autres bandes d'absorption, la corrélation entre l'augmentation de la largeur de ces pics et la disparition du magnétisme n'est pas aussi marquée.

Tableau 3.2 Transitions vibroniques dans le Nd₂CuO₄ non réduit. Toutes les énergies sont en cm⁻¹.

Énergie observée	Phonon "impliqué"	niveau calculé	niveau théorique
2162	E _g 161 LO	2001	2003
2201	E _u 132 TO	2069	2078
2229	E _g 161 LO	2068	2078
2302	A _{1g} 228	2074	2078
2550	E _u 139 TO	2411	2410
2628	E _u 559 LO	2069	2078
2703	B _{1g} 328	2375	2381
2842	E _u 432 LO	2410	2410
2903	A _{2u} 516 TO	2387	2381
2918	E _u 512 LO	2406	2410
2958	A _{2u} 559 LO	2399	2410
4046	E _u 132 TO	3914	3919
4070	A _{2u} 144 LO	3926	3923
4115	A _{2u} 144 LO	3971	3969
4141	A _{1g} 228	3913	3919
4163	A _{1g} 228	3935	3923
4214	A _{2u} 282 TO	3932	3923
4292	B _{1g} 328	3964	3969
4527	A _{2u} 559 LO	3968	3969
4627	A _{2u} 282 TO	4345	4341
6125	E _u 353 TO	5772	5763
6192	B _{1g} 328	5864	5872
6361	E _u 593 LO	5768	5763
6450	A _{2u} 516 TO	5934	5917
6555	A _{2u} 144 LO	6411	6401

La série de transitions vers le multiplet ⁴I_{15/2} établit donc qu'un minimum de deux sites inéquivalents, probablement trois (épaules de la bande à 6399 cm⁻¹, figure 3.9) sont présents pour l'atome de néodyme dans le NCO non réduit. Pour la série à 6000 cm⁻¹, les règles de sélection sont assez bien satisfaites, l'exception étant le niveau E_{3/2} observé à 300K près de 5835 cm⁻¹ (figure 3.8). Toutefois, nous devons mentionner que rien dans nos mesures ne

prouve que la symétrie du niveau à 5835 cm^{-1} est $E_{3/2}$. Il est aussi possible que ce niveau soit une des transitions associées aux sites supplémentaires.

Pour la série à 4000 cm^{-1} la situation devient plus compliquée, à cause du peu d'espacement entre les niveaux. Les bandes les plus faibles "disparaissent" aux environs de 100K. Comme la dépendance en température des phonons se fait principalement au-dessus de 100K, l'évolution en température de ces derniers ne nous aide plus lors de l'identification de l'origine des pics. Nous ferons donc l'hypothèse que les pics les plus faibles, lorsque l'énergie observée à basse température le permet, sont des transitions électroniques suivies par l'émission d'un phonon. Le tableau 3.2 rapporte l'ensemble des transitions ainsi assignées pour les régions 2000, 4000 et 6000 cm^{-1} . Notons que, dans beaucoup de cas, plusieurs choix sont possibles et nous avons indiqué uniquement le meilleur d'entre eux, le critère de qualité étant la distance entre les valeurs expérimentales et théoriques. De plus, nous n'avons utilisé que les phonons optiques à $k=0$ alors qu'il n'y a pas de bonnes raisons pour que seuls ces phonons soient impliqués, sinon leur densité d'états. De plus, les branches de phonons optiques ont souvent peu de dispersion.

Les bandes non assignées sont données dans le tableau 3.3. Il est possible que certaines de ces bandes soient d'origine vibronique, impliquant des phonons acoustiques ou des phonons n'appartenant pas au centre de zone. Toutefois, certaines de ces bandes sont observées à basse température, et à des énergies plus basses que le niveau inférieur des multiplets du Nd^{3+} . L'explication vibronique est donc à exclure dans ces cas. Les bandes restantes, associées aux structures principales, sont alors consistantes avec l'hypothèse qu'il y a au moins deux sites

inéquivalents, dont au moins un ne respecte pas les règles de sélection et a donc une symétrie différente.

Même si, en principe, les règles de sélection permettent aussi l'observation des transitions pour de la lumière polarisée le long de l'axe **a**, nous n'avons pas pu détecter de transitions entre niveaux du champ cristallin dans cette configuration : les transitions entre les niveaux du champ cristallin ne sont visible que pour de la lumière polarisée parallèlement à l'axe **c**.

Nous avons déjà mentionné que nous avons fait des traitements thermiques sur les échantillons de NCO. L'effet de cette réduction des échantillons est très intéressant : la quasi totalité des bandes d'absorption disparaissent des spectres de réflectance (figures 3.15 à 3.17). Un faible nombre d'oscillateurs est encore observé après le traitement thermique (figures 3.15 et 3.16). La position de ces oscillateurs est aussi très près de la position des bandes observées par spectroscopie Raman.

Remarquons que, dans le cas de certaines de ces bandes, il n'est plus clair si nous observons un oscillateur vu par réflexion ou par transmission (3953 cm^{-1} de la figure 3.15). Toutefois, l'accord de la position des minimums avec la position observée par spectroscopie Raman suggère qu'il y a encore une contribution par la lumière transmise.

Par contre, il est clair que le nombre de bandes observées a diminué de façon considérable (figure 3.17). Les seules bandes importantes observées correspondent aux trois niveaux $E_{1/2}$ du multiplet à 4000 cm^{-1} (figures 3.15 et 3.16). Cette détermination de la position

des trois niveaux $E_{1/2}$ du multiplet à 4000 cm^{-1} est probablement la plus précise des quatre déterminations (échantillons réduits et non réduits par spectroscopie Raman et par spectroscopie infrarouge) que nous en avons faites : la fréquence déterminée par la technique interférométrique n'est pas entachée par les erreurs de positionnement d'un réseau et la nécessité de disposer de bandes de fréquences connues pour calibrer la position de façon précise. De plus, dans le cas des échantillons réduits, les bandes sont suffisamment étroites pour une détermination précise de la position.

Tableau 3.3 Transitions inexpliquées dans le Nd_2CuO_4 non réduit. Toutes les énergies sont en cm^{-1} .

Énergie observée
1888
1913
1928
1933
1938
1948
2031
2062
2782
3903
3939
3984
4006
4026

Il est important de noter que les bandes supplémentaires, avant réduction, ont des amplitudes comparables à celles des bandes associées aux sites non perturbés. L'observation d'oscillateurs associés uniquement aux transitions permises est donc une indication claire que les atomes d'oxygène éliminés étaient présents avant le traitement thermique, sous la forme de

défauts. L'effet du processus de réduction est, donc d'éliminer ces atomes d'oxygènes interstitiels qui augmentaient la multiplicité des bandes en créant plusieurs sites inéquivalents pour l'ion Nd^{3+} . Cette hypothèse semble aussi consistante avec une diminution de la force d'oscillateur des transitions observées. Les transitions entre les niveaux de même moment angulaire orbital, ayant tous la même parité, sont interdites optiquement. Sur un site de symétrie C_{4v} , l'absence de la symétrie d'inversion signifie que le champ cristallin aura des termes impairs. Ces termes seront responsables du mélange de la fonction d'onde de l'ion Nd^{3+} considéré avec les fonctions d'ondes de moments angulaires différents (interaction entre les configurations caractérisées par différentes valeurs du moment angulaire orbital). Il est possible que le mélange avec les fonctions d'onde du cuivre, suggéré à partir des mesures Raman (chapitre 3, section 1), joue aussi un rôle. L'ajout d'un ion d'oxygène en position apicale dans la cellule doit générer un champ électrique sur l'ion néodyme et ce champ possède des composantes de la parité voulue pour contribuer au mélange des fonctions d'onde et augmenter l'intensité des transitions.

Le tableau 3.4 présente les transitions observées, à partir des niveaux excités, dans le Nd_2CuO_4 non réduit. Nous identifions ces niveaux à partir de leur comportement anormal en température : l'amplitude de toutes ces transitions augmente avec la température. Ces niveaux ont en effet une occupation nulle à température nulle et le coefficient d'absorption est proportionnel à l'occupation du niveau (facteur de Boltzmann). La première colonne du tableau 3.4 indique l'énergie observée pour la transition. La première rangée donne l'énergie des sous niveaux du $^4\text{I}_{9/2}$, telle que déterminée par nos mesures de spectroscopie Raman (Jandl

et al. 1993). À l'intérieur du tableau 3.4, le premier chiffre est l'énergie calculée pour le niveau final. Le second chiffre est la position du niveau le plus près de la valeur calculée, position obtenue à partir du modèle. Les bandes observées sur les spectres à 80K (figure 3.18) apparaissent comme des doublets : les positions de ces doublets ont été regroupées pour la comparaison avec la théorie. Comme nous ne disposons pas encore d'une identification claire de l'origine de ces doublets, et même s'il nous semble probable que cette origine est la même que celle démontrée pour les doublets observés par spectroscopie Raman, nous ne nous y attarderons pas.

Tableau 3.4 Transitions à partir de niveaux excités dans le Nd_2CuO_4 non réduit.

Énergie observée	120 cm^{-1} $E_{3/2}$	168 cm^{-1} $E_{1/2}$	206 cm^{-1} $E_{3/2}$	752 cm^{-1} $E_{1/2}$
3176 cm^{-1}				3923/3919 $E_{1/2}$
3593 cm^{-1}				4345/4341 $E_{3/2}$
3755 cm^{-1}		3923/3919 $E_{1/2}$	3961/3953 $E_{1/2}$	
3785 cm^{-1}		3953/3953 $E_{1/2}$		
3799 cm^{-1}	3919/3919 $E_{1/2}$	3967/3969 $E_{3/2}$		
3844 cm^{-1}	3964/3969 $E_{3/2}$			
5537 cm^{-1}			5743/5763 $E_{3/2}$	
5630 cm^{-1} 5635 cm^{-1}	5753/5753 $E_{1/2}$		5839/5831 $E_{3/2}$	
5699 cm^{-1} 5704 cm^{-1}	5822/5831 $E_{3/2}$	5870/5872 $E_{1/2}$	5908/5917 $E_{1/2}$	6454/6464 $E_{3/2}$
5749 cm^{-1}	5869/5872 $E_{1/2}$	5917/5917 $E_{1/2}$		
6240 cm^{-1}		6408/6401 $E_{1/2}$		

Nous notons, dans tous les cas, qu'il y a au moins un niveau de départ et un niveau d'arrivée qui donne un accord acceptable avec les transitions observées. Il faut noter qu'à cause de la superposition des bandes, il est pratiquement impossible d'obtenir des valeurs fiables pour la surface d'une bande individuelle. L'analyse de la force d'oscillateur en fonction de la température aurait pu, en principe, nous donner accès à l'énergie du niveau de départ via

le comportement exponentiel attendu. Le problème de la superposition ainsi que l'incertitude sur la réflectance empêchent toutefois une telle analyse. De manière empirique, nous constatons que nous commençons à voir les transitions à partir du niveau excité d'énergie E pour des températures d'environ $E/5$. Les transitions à partir des niveaux à 120, 168 et 206 cm^{-1} apparaissent sur nos spectres pour des températures entre 30 et 70K. Les transitions à partir du niveau à 752 cm^{-1} commencent à apparaître à partir de 150 à 200K.

Tableau 3.5 Niveaux d'énergie des électrons f du néodyme observés par spectroscopie Raman, spectroscopie infrarouge et niveaux prédits par la théorie.

MULTIPLLET	ÉNERGIE RAMAN/IR (cm ⁻¹)	ÉNERGIE THÉORIE (cm ⁻¹)	SYMÉTRIE Γ_i
$4I_{15/2}$	6588/6585	_____ 6590	6
		_____ 6571	7
		_____ 6464	7
	6400/6399	_____ 6401	6
	5920/5916	_____ 5917	6
	/5869	_____ 5872	6
	/5835 ⁽¹⁾ 5839 ⁽²⁾	_____ 5831	7
		_____ 5763	7
$4I_{13/2}$	/4413	_____ 4416	7
	/4344	_____ 4341	7
	4336	_____ 4338	6
	/3965	_____ 3969	7
	3952/3953	_____ 3953	6
	3922/3924	_____ 3923	7
	/3913	_____ 3919	6
$4I_{11/2}$	/2424	_____ 2410	7
	/2386	_____ 2381	6
	/2079	_____ 2078	7
	2011/2010	_____ 2003	7
	1996/1993	_____ 1999	6
	1981/1977	_____ 1986	6
$4I_{9/2}$	752	_____ 747	6
	206	_____ 213	7
	168	_____ 169	6
	120	_____ 119	7
	0	_____ 0	6

• ⁽¹⁾ à 300K.

• ⁽²⁾ Position déterminée à partir de la transition observée à 5633 cm⁻¹, voir le tableau 3.4

CONCLUSIONS

Les mesures Raman et infrarouge nous ont permis d'observer presque tous les phonons de centre de zone du Nd_2CuO_4 . Il y a un mode E_g manquant et un mode B_{2u} silencieux qui n'ont pas pu être observés. Les fréquences des modes que nous observons à basse température sont comparables aux fréquences obtenues par Heyen (1990) et les complètent puisque nous avons présenté la dépendance en température explicitement.

Pour les échantillons de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, nous avons noté la présence d'une épaule associée aux modes A_{1g} , B_{1g} et E_g . L'apparition systématique de ces épaules suggèrent des défauts structuraux accompagnent l'introduction du cérium dans la structure. Il est aussi possible que ces épaules puissent être interprétées via une séparation de phases.

Nous avons aussi pu observer, dans les échantillons de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, les absorptions longitudinales rapportées dans d'autres composés SHTC par Reedick et al. (1992). Nous croyons toutefois que les interprétations proposées par les études précédentes sont erronées et que les résultats peuvent être expliqués par une utilisation des équations de Fresnel appropriées.

La similitude entre la conductivité dans l'infrarouge lointain du NCCO à $x=0.035$ et 0.06 et la fonction α^2f indique que les règles de sélection infrarouge sont brisées, même à ces faibles concentrations. Comme le NCO ne montre pas de bandes supplémentaires, les effets observés doivent être associés au désordre introduit par le cérium. Ce désordre est donc important.

Le cœur de notre étude est toutefois l'observation d'un ensemble important de transitions électroniques des ions Nd^{3+} . Nos mesures Raman ont permis de démontrer la possibilité d'observer ces transitions dans les supraconducteurs à haute température critique et nos mesures infrarouges ont confirmé que cette seconde sonde spectroscopique pouvait en faire autant. De plus, les mesures Raman, utilisant les règles de sélections, ont permis d'établir la symétrie et l'énergie des niveaux observés, et en particulier la symétrie du doublet de Kramers d'énergie la plus basse. Le nombre important de transitions observées a aussi permis d'obtenir les paramètres du champ cristallin de façon beaucoup plus fiable et de solutionner certaines controverses régnant entre les groupes de diffusion des neutrons. Nos mesures ont aussi permis de mettre en évidence l'interaction d'échange Nd-Cu et de déduire la séparation en énergie du doublet de Kramers d'énergie la plus basse. Cette étude des effets magnétiques nous a permis de montrer que la direction du moment magnétique du néodyme avait la même orientation que le moment magnétique du cuivre, et ce dans chacune des trois phases magnétiques. Nos mesures établissent donc que le néodyme peut être utilisé comme sonde des propriétés magnétiques du cuivre, ce qui pourrait se révéler crucial pour l'identification du mécanisme de la supraconductivité.

Les mesures infrarouges sur les échantillons non réduits ont permis d'observer un nombre important de transitions intermultiplets de l'ion Nd^{3+} . La présence de bandes supplémentaires et le bris des règles de sélections nous ont permis de montrer qu'il devait y avoir au moins deux sites inéquivalents pour l'ion Nd^{3+} dans la cellule unité des échantillons de NCO non réduits. L'effet important de la réduction sur le nombre de bandes confirme l'hypothèse que des oxygènes supplémentaires, présents sous la forme de défauts interstitiels,

sont à l'origine de plusieurs des bandes observées dans les échantillons non réduits. Nos mesures de réflectance infrarouge solutionnent donc la polémique concernant l'existence d'oxygène supplémentaires dans les échantillons de NCCO non réduits et leur élimination des échantillons réduits. Un pas important a donc été fait pour comprendre l'impact qu'a la réduction des échantillons sur la supraconductivité. Il est maintenant possible de concentrer le design des expériences vers l'identification de la relation entre ces oxygènes supplémentaires et la disparition de la supraconductivité qui accompagnent leur introduction dans la structure cristalline.

Nous avons aussi pu constater, de façon surprenante, que les échantillons de NCO non réduits étaient transparents dans l'infrarouge moyen. L'observation des transitions entre niveaux du champs cristallin, par transmission directe, semble donc très prometteuse. L'amélioration du rapport signal sur bruit obtenu en utilisant cette technique expérimentale devrait permettre la résolution de certaines épaules.

Certaines des bandes n'ont pas pu être assignées ou bien l'assignation faite suggère des mesures supplémentaires. Par exemple, l'amortissement de la bande à 6555 cm^{-1} semble montrer un comportement critique et une étude plus détaillée de cette région semble s'imposer.

Finalement, l'étude des composés dopés, par spectroscopie Raman et infrarouge est à peine amorcée et donne déjà des résultats prometteurs. Il est tout à fait concevable que la sonde locale identifiée dans ce travail puissent, dans un avenir rapproché, identifier clairement le mécanisme de la supraconductivité dans les SHTC.

ANNEXE 1

Analyse de groupe

A1.1 MODES PHONONIQUES RAMAN ET INFRAROUGES

Nous présenterons, ici, une analyse de groupe permettant d'obtenir la symétrie et le nombre des modes actifs en spectroscopie Raman et infrarouge, à $\mathbf{k} = 0$. Nous ne tenterons pas de justifier notre approche : elle sera plutôt présentée sous la forme d'une recette permettant d'obtenir rapidement le résultat voulu.

Un système de coordonnées cartésien est placé à la position de chacun des atomes, dans une cellule primitive du Nd_2CuO_4 , l'orientation demeurant toujours la même. L'application des opérations de symétrie du groupe D_{4h} sur cet ensemble de vecteurs permet d'obtenir une représentation réductible, associée aux modes de vibrations, du groupe D_{4h} . L'approche se simplifie si nous considérons séparément les atomes d'espèces différentes et si nous ne cherchons qu'à obtenir le caractère de la représentation réductible (de dimension $3N \times 3N$ pour N atomes identiques). Une fois le caractère des représentations réductibles déterminé, nous obtenons facilement les représentations des modes auxquelles l'atome peut participer par décomposition de ces caractères sur la base des caractères des représentations irréductibles.

En pratique, nous déterminons les caractères dans la cellule unité conventionnelle, en considérant des atomes séparés par un multiple des vecteurs de translation primitifs comme ne pouvant pas être distingués.

Par exemple, il y a un seul atome de cuivre dans la cellule primitive. L'application d'une rotation de $\pi / 4$ transforme les coordonnées x en y , y en $-x$ et z en z . Le caractère de la matrice de transformation correspondante est donc $0 + 0 + 1$, soit 1. Pour une rotation de $\pi / 2$ autour de l'axe z , x devient $-x$, y devient $-y$ et z est inchangé. Le caractère de la matrice représentant cette transformation est donc $-1 + -1 + 1 = -1$. Pour un cas moins trivial, considérons les oxygènes O(3) et O(4). Comme il y a deux atomes, la représentation réductible sera de dimension 6. L'application d'une rotation de $\pi / 4$ amène l'oxygène O(3) en position O(4) (voir la figure 1.1). La matrice de transformation ne possède donc pas d'éléments diagonaux et son caractère est nul. Comme dernier exemple, considérons une rotation de $\pi / 4$ suivi d'une inversion, toujours pour les oxygènes 3 et 4. Cette opération amène l'oxygène O(3) de la partie supérieure de la cellule unité sur l'oxygène O(3) de la partie inférieure de la cellule unité. Ces deux atomes étant séparés par un vecteur de translation de $(1/2, 1/2, 1/2)$ dans une structure tétragonale centrée, ils sont considérés comme étant le même atome pour des vibrations à $k = 0$ (leur déplacement doit être identique). L'effet de l'opération de symétrie est donc de transformer x en $-y$, y en x et z en $-z$. Le caractère est donc $0 + 0 + -1$ pour la partie de la matrice agissant sur le système de coordonnée associé à O(3). La partie de la matrice agissant sur O(4) donne le même résultat et le caractère total, pour cette opération, est de -2.

Procédant comme dans les exemples précédents, pour chacun des atomes et des opérations de symétrie, nous construisons le tableau suivant contenant le caractère des représentations réductibles :

Tableau A1.1 Caractères des représentations réductibles des modes de vibration du NCO.

D_{4h}	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\chi(\Gamma(\text{Cu}))$	1	-1	-1	1	-3	-1	1	1	1
$\chi(\Gamma(\text{O}(1,2)))$	0	-2	-2	0	-6	0	2	2	0
$\chi(\Gamma(\text{O}(3,4)))$	0	-2	0	-2	0	-2	0	2	0
$\chi(\Gamma(\text{Nd}))$	2	-2	0	0	0	0	0	2	2

L'étape suivante consiste, en utilisant un tableau de caractères pour les représentations irréductibles du groupe D_{4h} (voir, par exemple, l'appendice 3 de Burns, G. 1977), à réduire les représentations précédentes. On vérifie que

- $\chi(\Gamma(\text{Cu})) = \chi(A_{2u}) + \chi(E_u)$
- $\chi(\Gamma(\text{O}(1,2))) = \chi(A_{2u}) + \chi(B_{2u}) + 2\chi(E_u)$
- $\chi(\Gamma(\text{O}(3,4))) = \chi(A_{2u}) + \chi(B_{1g}) + \chi(E_u) + \chi(E_g)$
- $\chi(\Gamma(\text{Nd})) = \chi(A_{1g}) + \chi(A_{2u}) + \chi(E_u) + \chi(E_g)$

Cette décomposition nous permet de déduire que les modes propres du Nd_2CuO_4 ont les symétries suivantes :

- modes actifs en Raman : A_{1g} , B_{1g} et 2 modes E_g
- modes optiques actifs en infrarouge : 4 modes E_u , 3 modes A_{2u}
- mode silencieux : B_{2u}
- modes acoustiques : A_{2u} et E_u

Il est à noter que le cuivre et les oxygènes 1 et 2 ne participent qu'à des modes infrarouges. De plus, le mode A_{1g} ne fait intervenir que le mouvement des atomes de Nd, alors que le mode B_{1g} ne fait intervenir que le mouvement des oxygènes 3 et 4.

A1.2 TRANSITIONS ENTRE LES NIVEAUX DES 3 ÉLECTRONS f DU Nd^{3+}

Les atomes de néodyme sont placés sur des sites de symétrie C_{4v} , dans la cellule unité du Nd_2CuO_4 . Les moments angulaires orbitaux et de spins des trois électrons f sont couplés et donnent lieu à une série de niveaux caractérisés, entre autres, par le moment angulaire total. Le couplage spin-orbite lève la dégénérescence des niveaux ayant des moments angulaires totaux différents. Le multiplet le plus bas, donné par les règles de Hund, est noté $^4I_{9/2}$. Le multiplet suivant, $^4I_{11/2}$, a une énergie d'environ 2000 cm^{-1} de plus que le multiplet $^4I_{9/2}$. Les multiplets $^4I_{13/2}$ et $^4I_{15/2}$ suivent à des énergies d'environ 4000 cm^{-1} et 6000 cm^{-1} , respectivement. Nous sommes intéressés par la détermination des symétries des sous-niveaux de ces multiplets dans le champ électrique local du cristal ainsi qu'à la détermination des règles de sélection pour les transitions entre ces sous-niveaux.

Notons dans un premier temps que, le nombre total d'électrons étant impair, le moment angulaire total est demi-entier. Le champ électrique local ne pourra donc pas lever complètement la dégénérescence des multiplets (théorème de Kramers). Les spins étant demi-entiers, nous utilisons le groupe double C_{4v}^* pour notre analyse. Le tableau de caractères pour ce groupe est donnée dans Burns (1977). Les 2 représentations supplémentaires sont notées $E_{1/2}$ et $E_{3/2}$. Comme la notation l'indique, les niveaux ayant ces symétries sont doublement dégénérés. Nous désirons donc savoir, pour chacun des multiplets $^4I_{x/2}$, où $x = 9/2, 11/2, 13/2$ et $15/2$, combien il y a de sous-niveaux de symétries $E_{1/2}$ et $E_{3/2}$ et quelles sont les règles de sélection pour les transitions Raman et infrarouge entre ces niveaux. Le nombre total de sous-niveaux, indistinctement de leur symétrie, est obtenu de façon triviale : la dégénérescence de

chacun des multiplets est $2J+1$, et la dégénérescence résiduelle, en présence du champ cristallin, est de 2. Nous avons donc $(2J+1)/2$ doublets en présence du champ cristallin.

Il existe une expression générale permettant de calculer le caractère des représentations réductibles d'un moment angulaire l , pour une rotation par un angle γ (Burns 1977) :

$$\chi^l(\gamma) = \frac{\sin(l + 1/2)\gamma}{\sin(\gamma/2)}$$

Nous avons utilisé cette expression pour construire le tableau suivant. Nous disposons donc du caractère de la représentation réductible obtenue, pour les différentes valeurs de J nous intéressant :

J	$\chi(E)$	$\chi(R)$	$\chi(C_4)$	$\chi(C_4^3)$	$\chi(C_2)$	$\chi(\sigma_v)$	$\chi(\sigma_d)$
9/2	10	-10	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0
11/2	12	-12	0	0	0	0	0
13/2	14	-14	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0
15/2	16	-16	0	0	0	0	0

Comme nous savons à l'avance que la décomposition d'un moment angulaire demi-entier ne fera intervenir que les représentations $E_{1/2}$ et $E_{3/2}$, les représentations réductibles du tableau précédent sont orthogonales aux représentations A_1 et B_1 . Cette orthogonalité est utilisée pour déduire le caractère de σ_v et σ_d , sans avoir à calculer les éléments de matrice, et compléter le tableau précédent. La décomposition des valeurs contenues dans ce tableau, en terme des représentations irréductibles, nous donne les résultats suivants :

- $J=9/2$: $3E_{1/2} + 2E_{3/2}$

- $J=11/2$: $3E_{1/2} + 3E_{3/2}$
- $J=13/2$: $3E_{1/2} + 4E_{3/2}$
- $J=15/2$: $4E_{1/2} + 4E_{3/2}$

Nous noterons aussi le niveau $E_{1/2}$ en tant que Γ_6 et le niveau $E_{3/2}$ en tant que Γ_7 .

Nous voulons aussi les règles de sélection pour les transitions entre les différents niveaux. Ces règles de sélection sont obtenues à partir des produits $E_{1/2} \times E_{1/2}$, $E_{3/2} \times E_{3/2}$ et $E_{1/2} \times E_{3/2}$ dont les caractères sont donnés dans le tableau suivant :

	$\chi(E)$	$\chi(R)$	$\chi(C_4)$	$\chi(C_4^3)$	$\chi(C_2)$	$\chi(\sigma_v)$	$\chi(\sigma_d)$
$E_{1/2} \times E_{1/2}$	4	4	2	2	0	0	0
$E_{3/2} \times E_{3/2}$	4	4	2	2	0	0	0
$E_{1/2} \times E_{3/2}$	4	4	-2	-2	0	0	0
$E_{3/2} \times E_{1/2}$	4	4	-2	-2	0	0	0

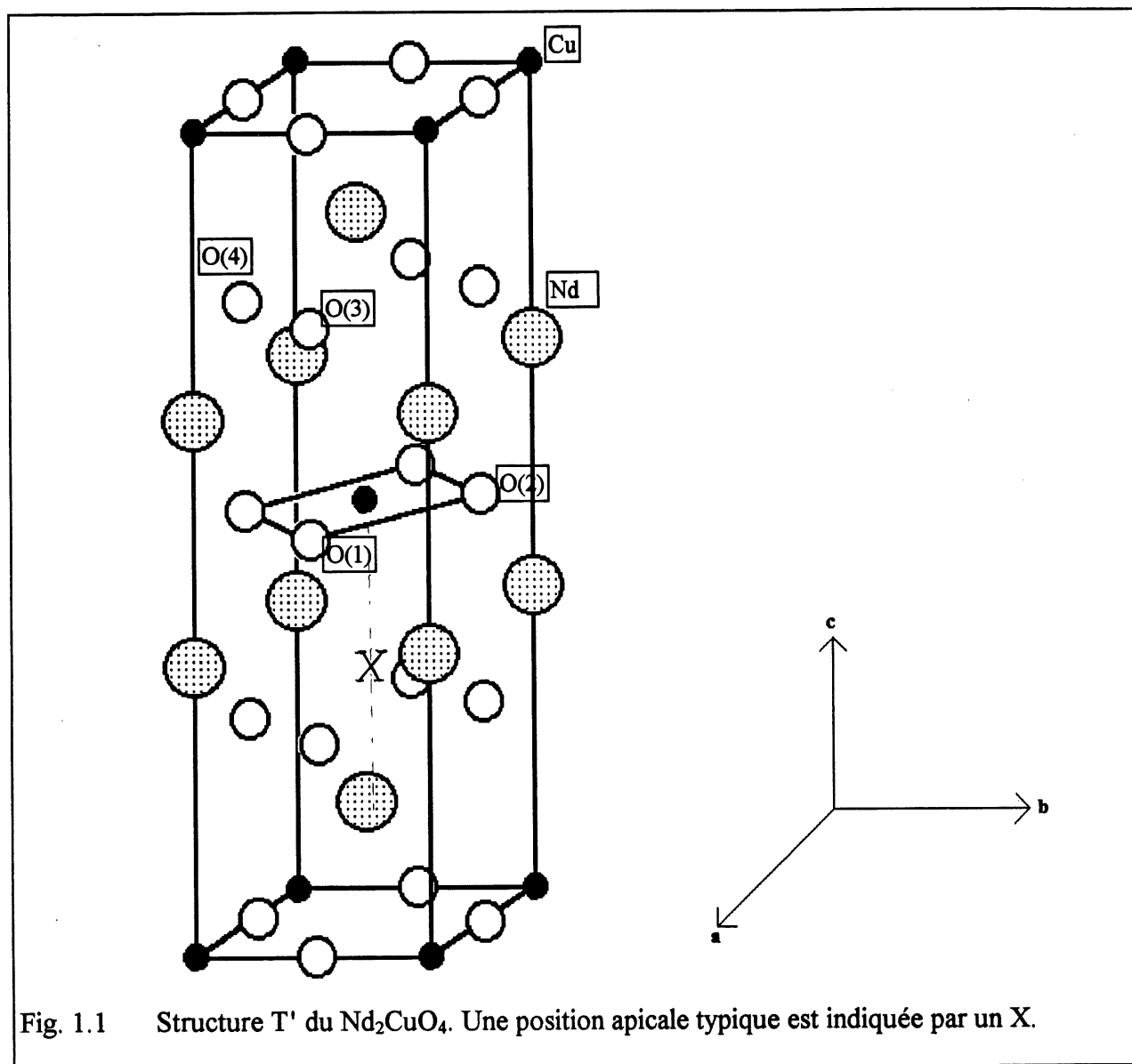
La décomposition de ces caractères nous donne

- $E_{1/2} \times E_{1/2} = E_{3/2} \times E_{3/2} = A_1 + A_2 + E$
- $E_{1/2} \times E_{3/2} = E_{3/2} \times E_{1/2} = B_1 + B_2 + E$

Les transitions entre niveaux ayant la même symétrie ($E_{1/2}$ à $E_{1/2}$ ou $E_{3/2}$ à $E_{3/2}$) sont permises pour les configurations Raman (la notation est définie au chapitre 2) ($X'X'$), (ZZ), (X_0Z) et (Y_0Z). Ces transitions ont aussi un moment dipolaire non nul dans les directions cristallines **a**, **b** et **c**. Les transitions entre niveaux n'ayant pas la même symétrie sont potentiellement observables pour les configurations Raman ($X'Y'$), (X_0Y_0), (X_0Z) et (Y_0Z) ainsi que par spectroscopie infrarouge pour de la lumière polarisée suivant les axes **a** ou **b**.

ANNEXE 2

Figures



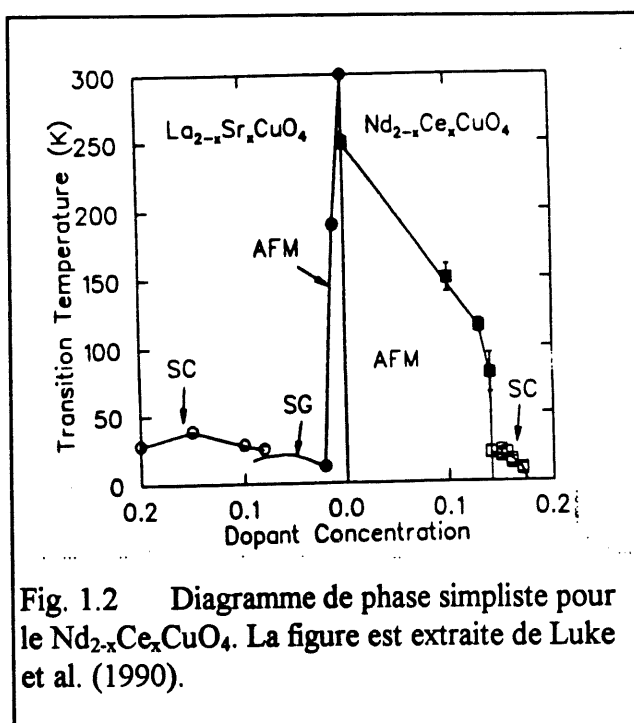


Fig. 1.2 Diagramme de phase simpliste pour le $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. La figure est extraite de Luke et al. (1990).

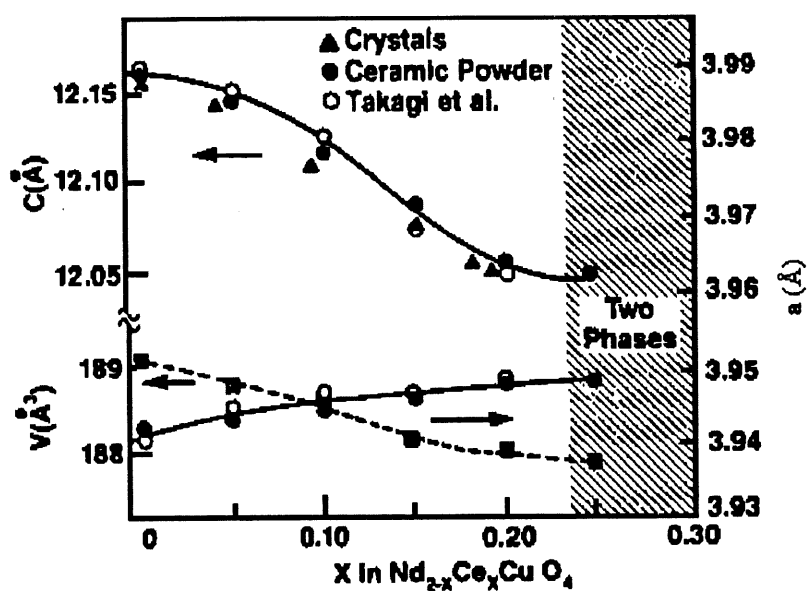


Fig. 1.3 Évolution des paramètres décrivant la cellule du $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ en fonction de la proportion de cérium. La figure est extraite de Tarascon et al. 1989. Les courbes en traits pleins s'appliquent aux paramètres du réseau.

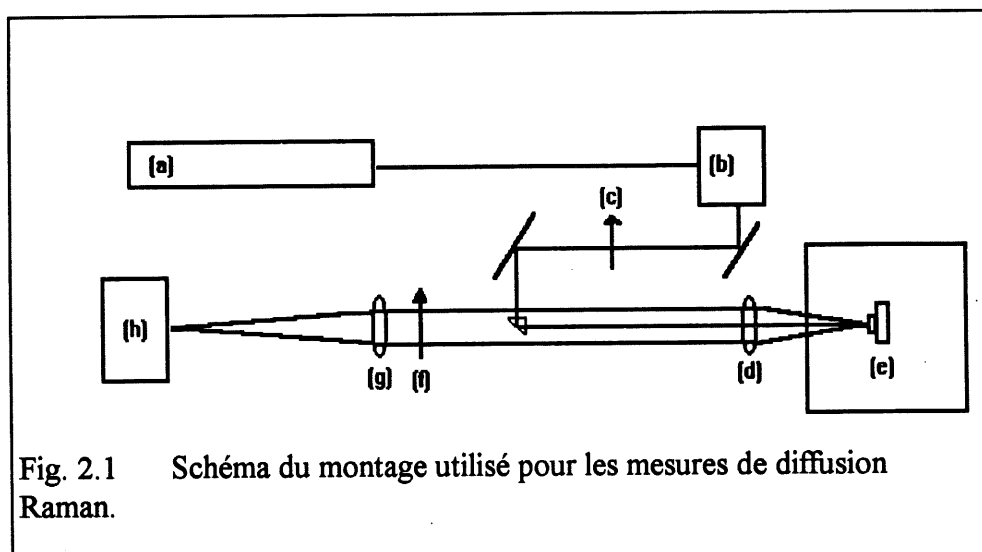


Fig. 2.1 Schéma du montage utilisé pour les mesures de diffusion Raman.

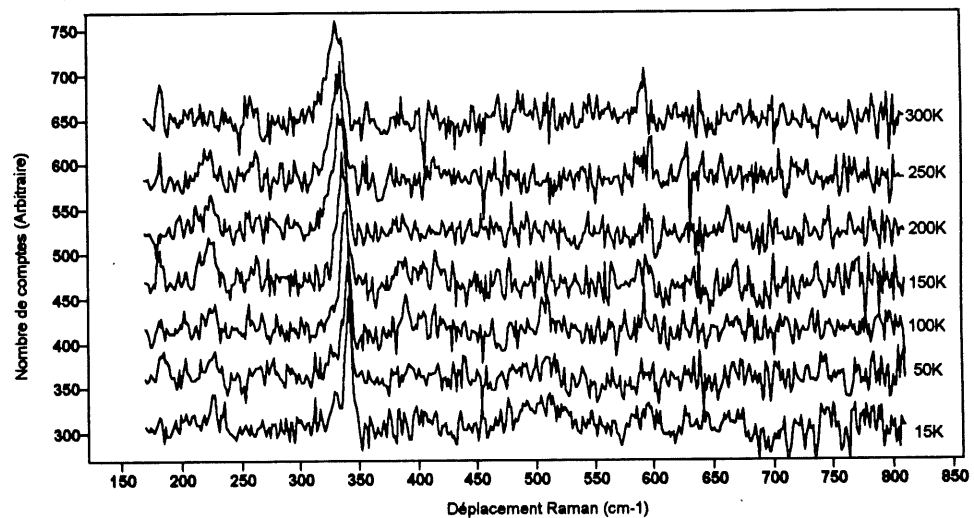


Fig. 2.2 Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.965}\text{Ce}_{0.035}\text{CuO}_4$ pour la configuration (XX) à différentes températures.

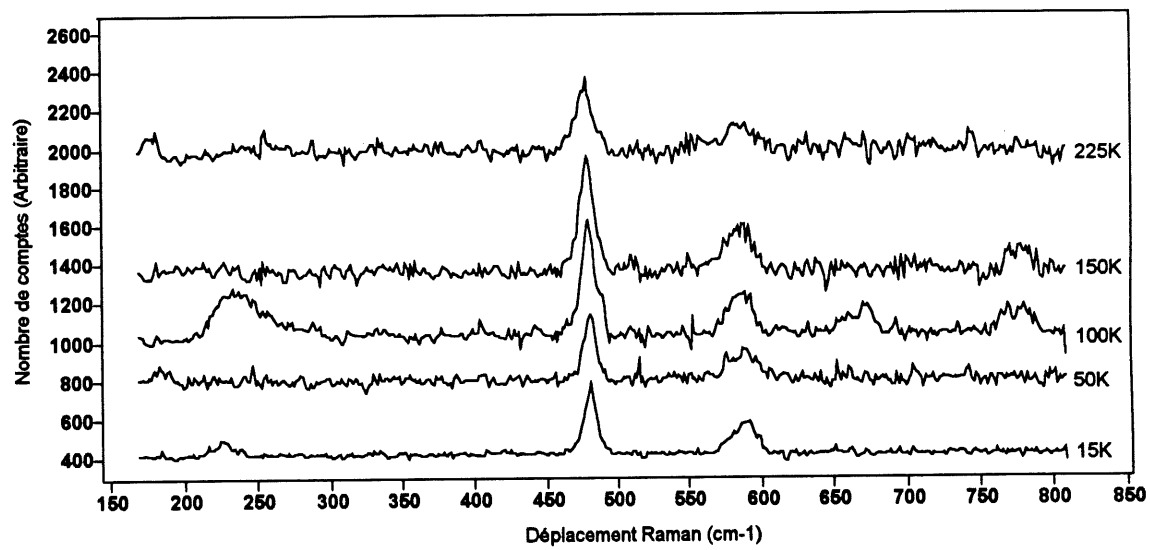


Fig. 2.3 Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.965}\text{Ce}_{0.035}\text{CuO}_4$ pour la configuration (XZ) à différentes températures.

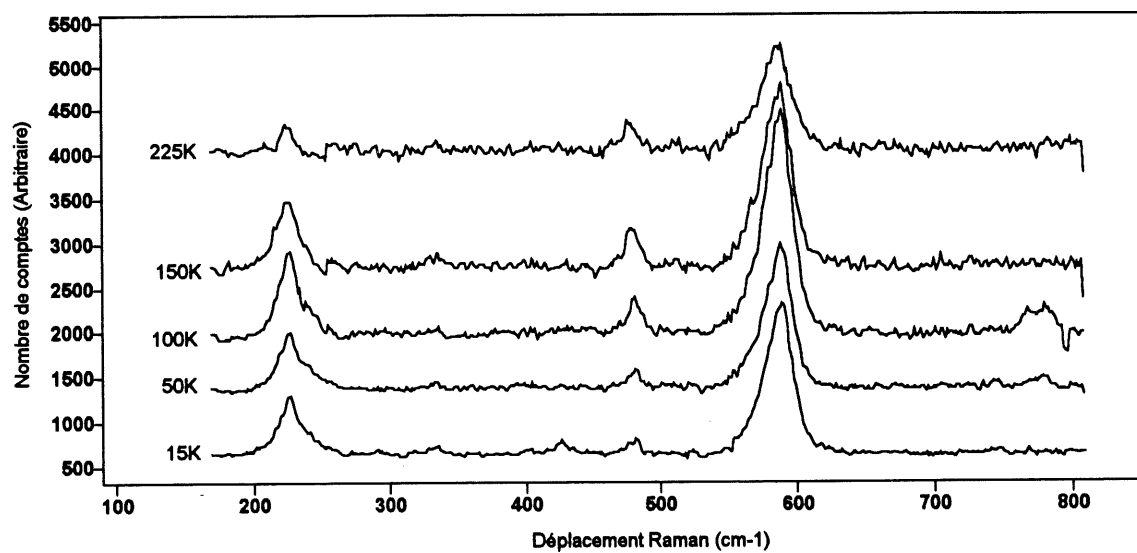


Fig. 2.4 Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.965}\text{Ce}_{0.035}\text{CuO}_4$ pour la configuration (ZZ) à différentes températures.

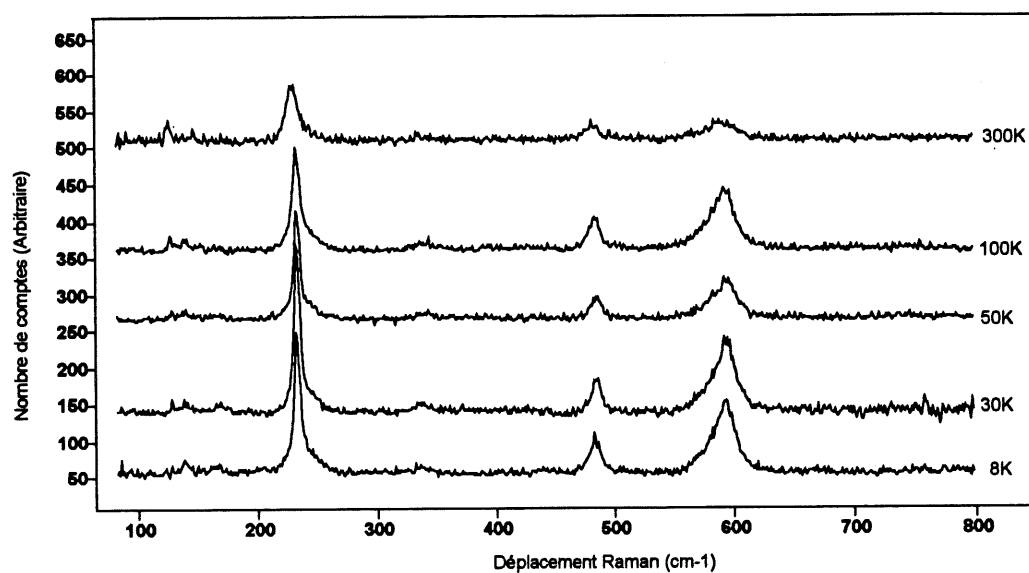


Fig. 2.5 Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.94}\text{Ce}_{0.06}\text{CuO}_4$ pour la géométrie (Z^*).

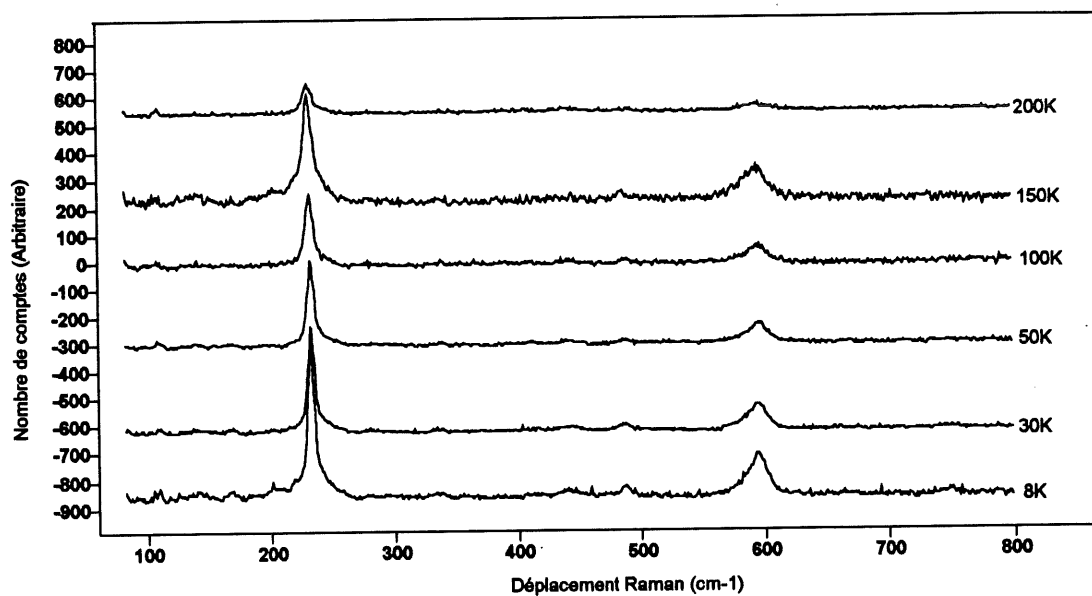


Fig. 2.6 Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.93}\text{Ce}_{0.07}\text{CuO}_4$ pour la géométrie (ZZ).

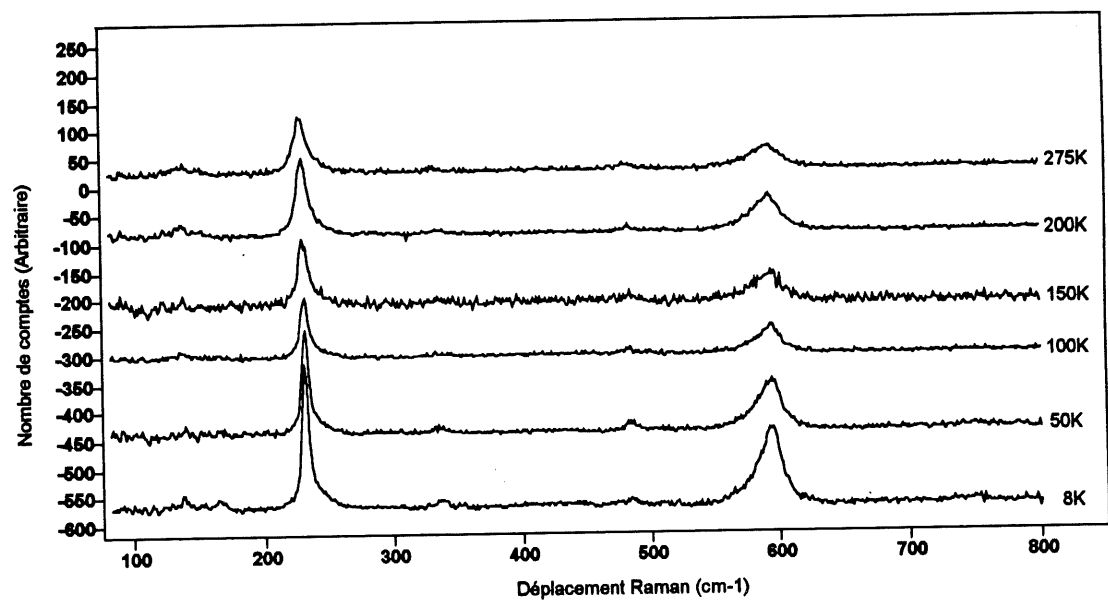


Fig. 2.7 Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ pour la géométrie (ZZ).

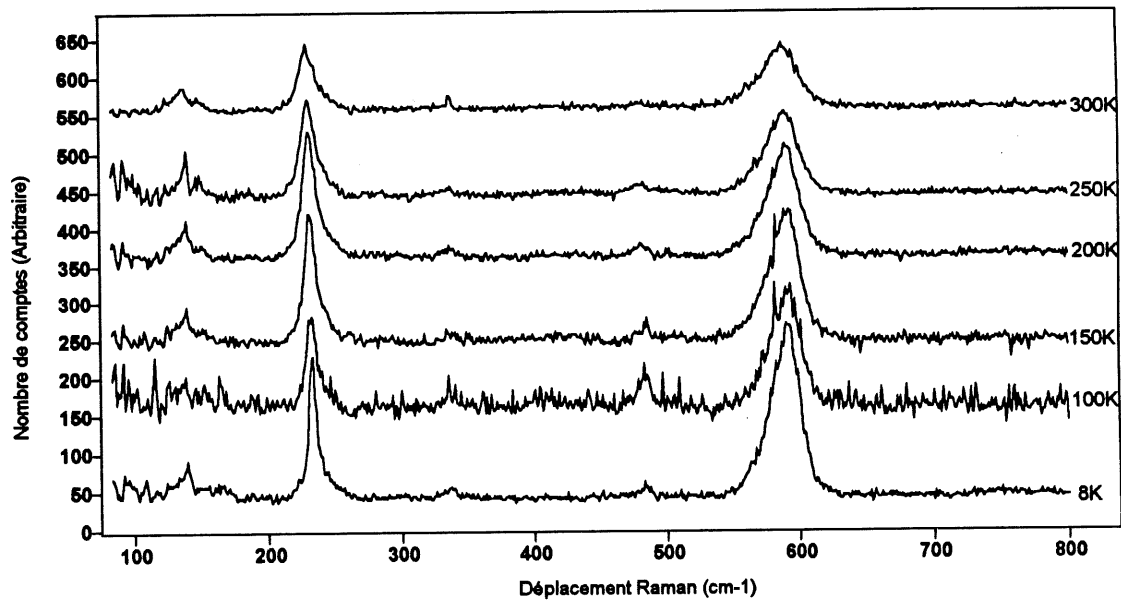


Fig. 2.8 Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.835}\text{Ce}_{0.165}\text{CuO}_4$ pour la géométrie (ZZ).

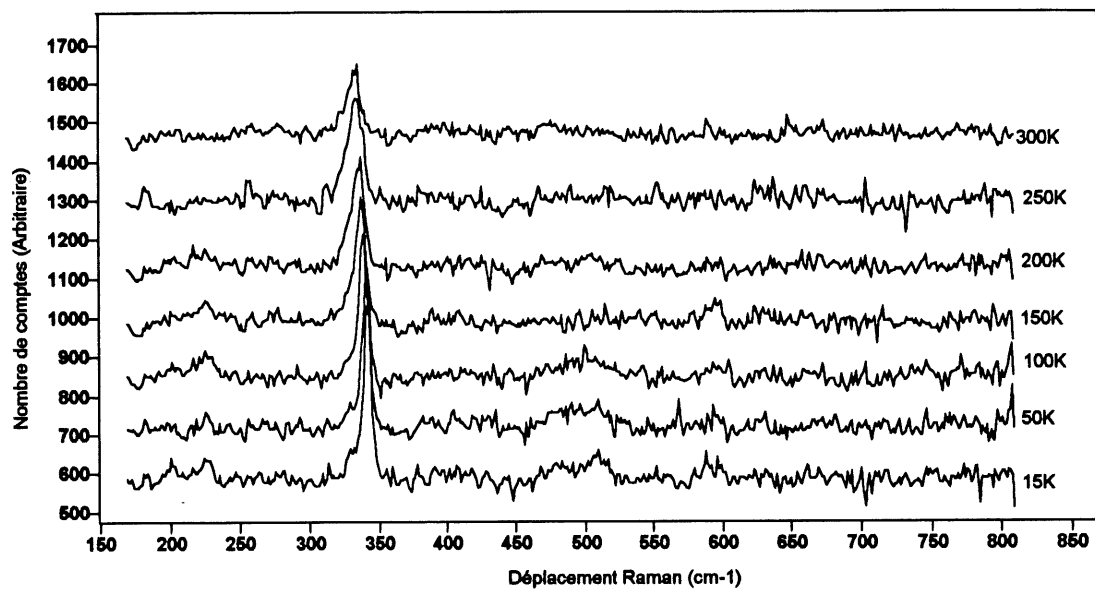


Fig. 2.9 Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.93}\text{Ce}_{0.07}\text{CuO}_4$ pour la géométrie (XX).

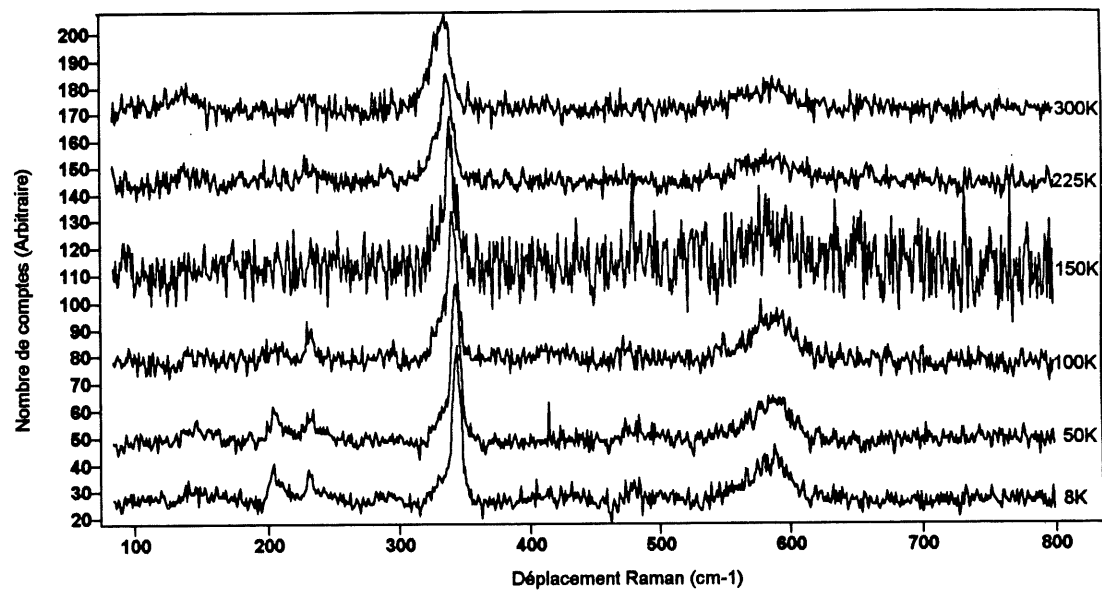


Fig. 2.10 Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ pour la géométrie (XX).

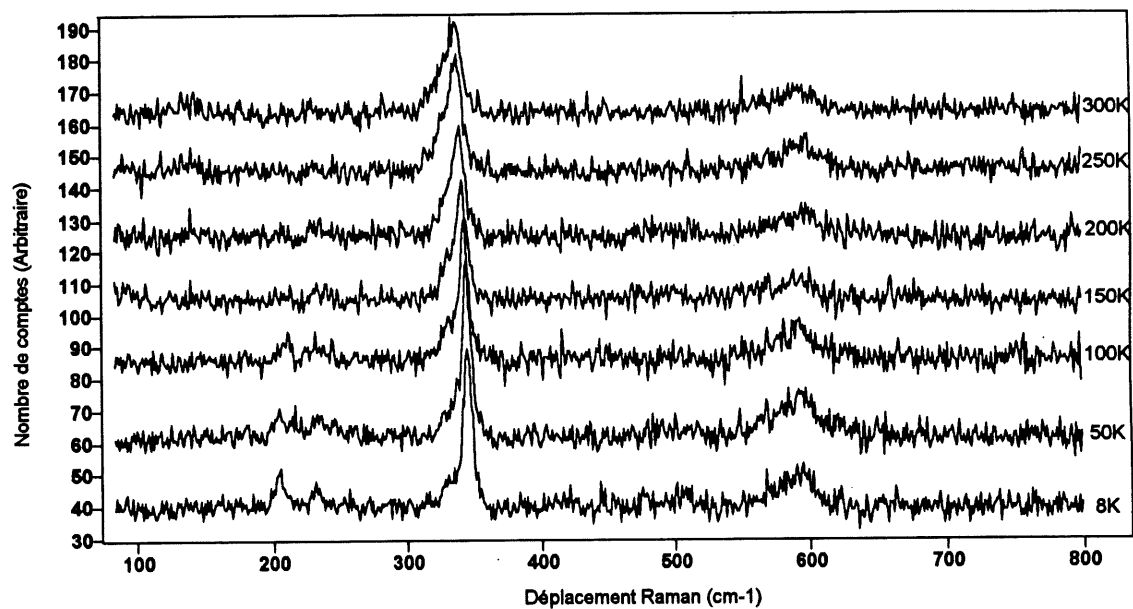


Fig. 2.11 Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.835}\text{Ce}_{0.165}\text{CuO}_4$ pour la géométrie (XX).

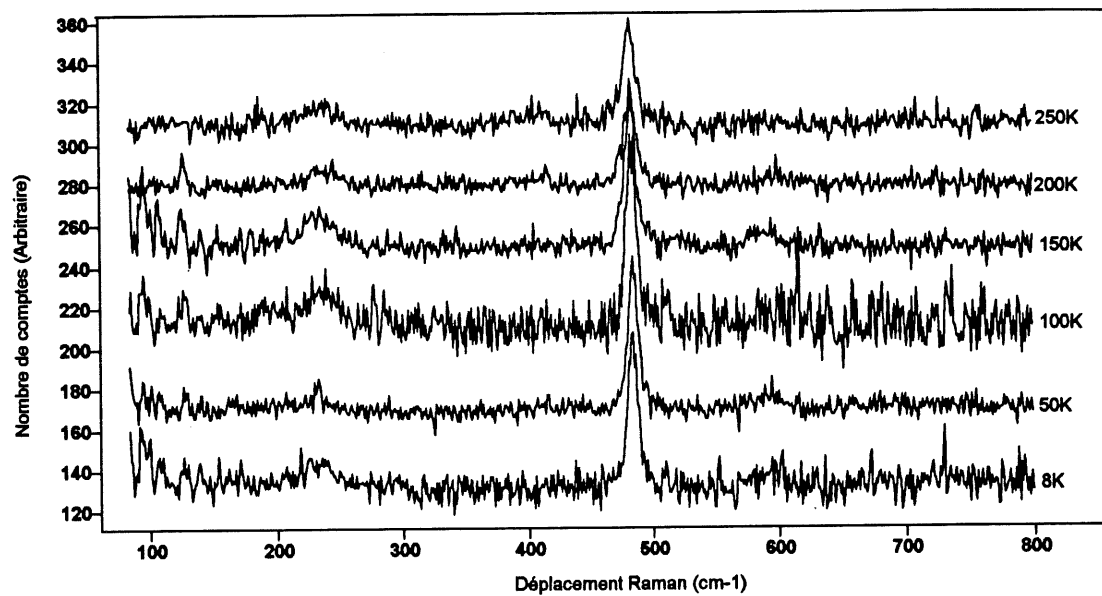


Fig. 2.12 Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.93}\text{Ce}_{0.07}\text{CuO}_4$ pour la géométrie (XZ).

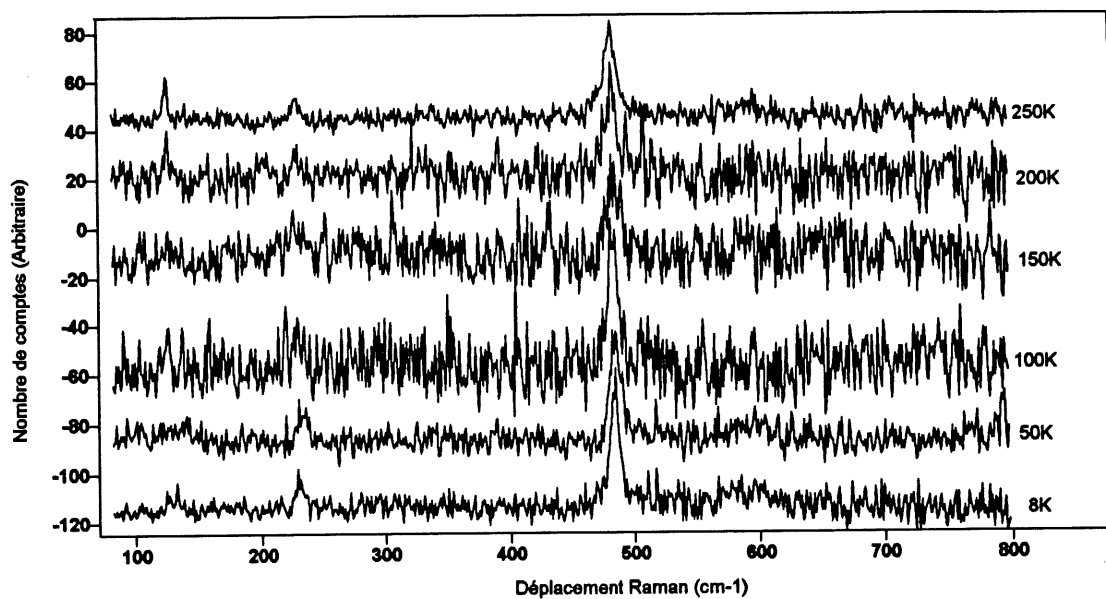


Fig. 2.13 Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ pour la géométrie (XZ).

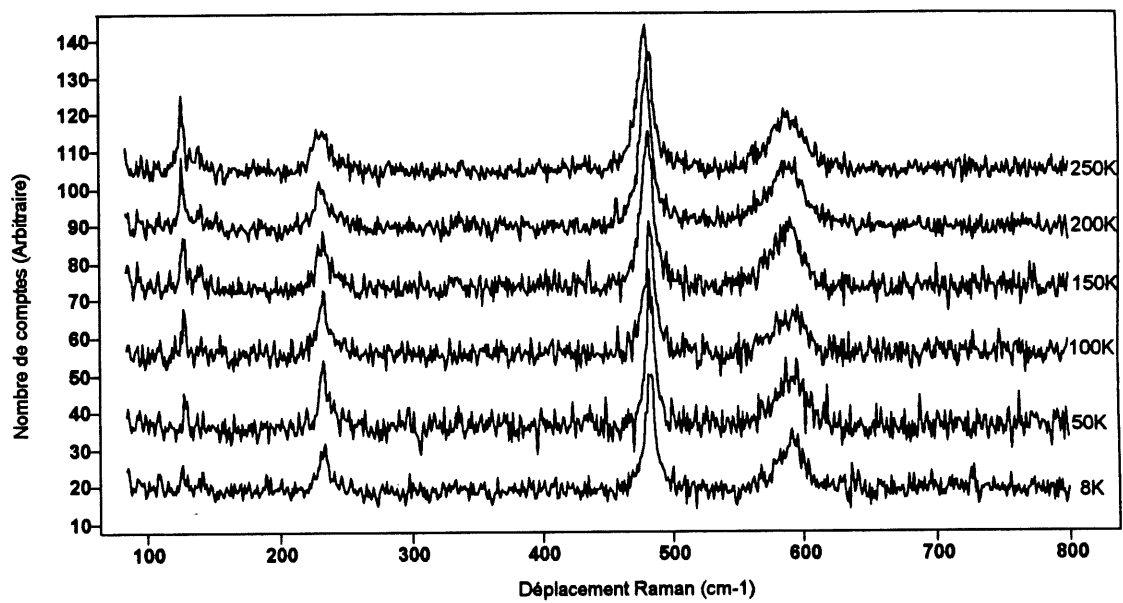


Fig. 2.14 Spectres Raman du $\text{Nd}_{1.835}\text{Ce}_{0.165}\text{CuO}_4$ pour la géométrie (XZ).

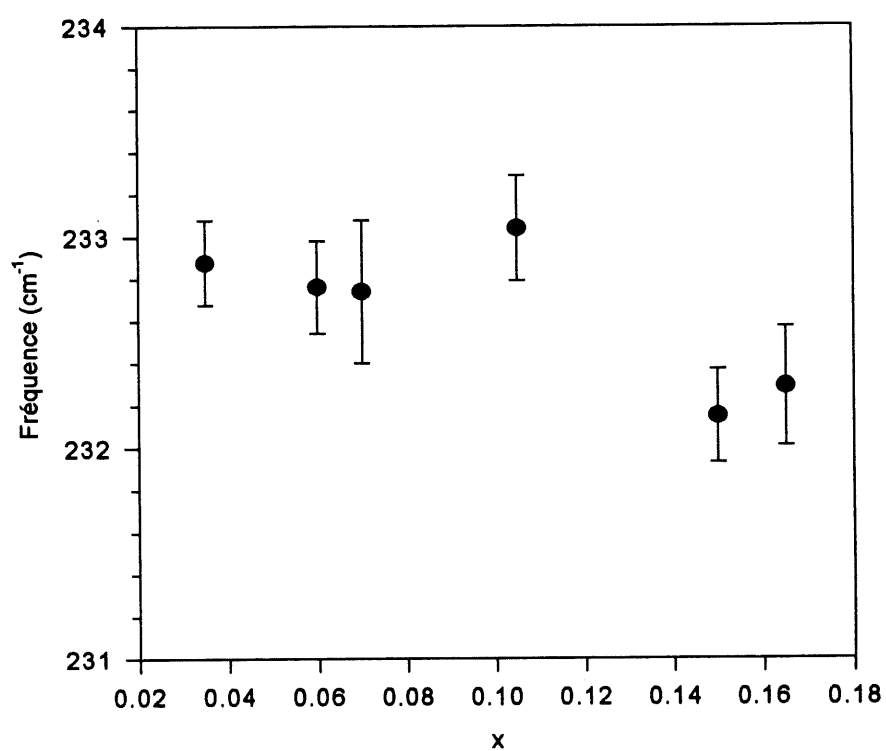


Fig. 2.15 Fréquence du mode A_{1g} à 15K en fonction de la quantité de Ce, x , dans les composés de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$.

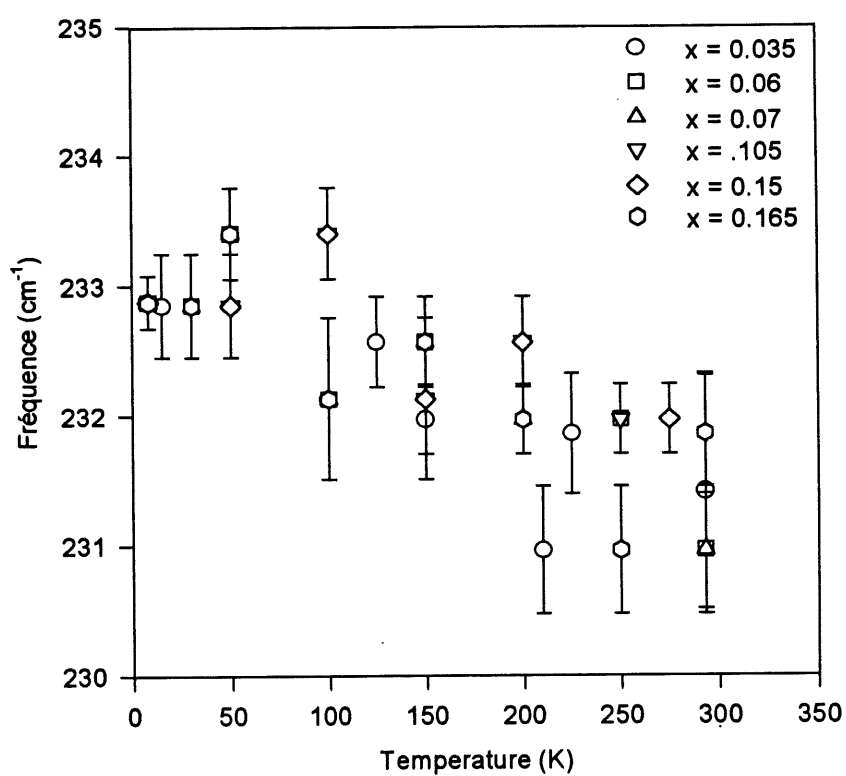


Fig. 2.16 Fréquence du mode A_{1g} en fonction de la température pour différentes compositions dans le $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$.

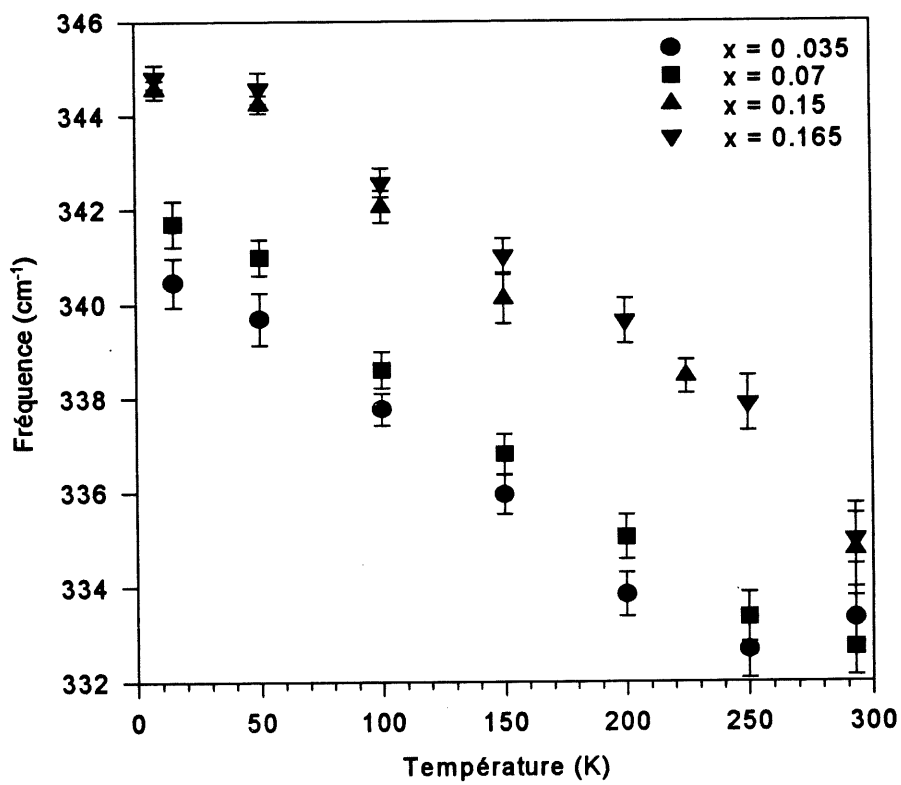


Fig. 2.17 Dépendance en température du mode B_{1g} pour différentes compositions dans le $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$.

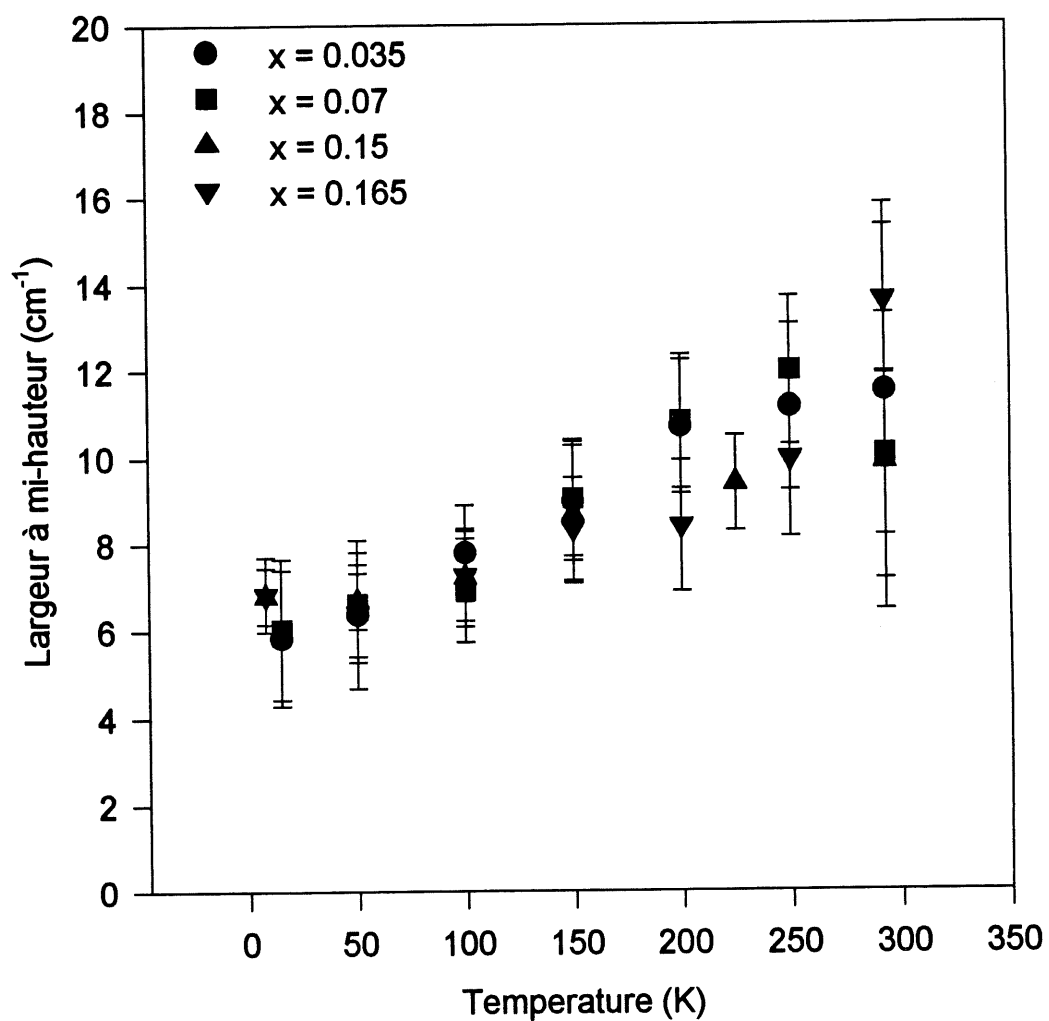


Fig. 2.18 Dépendance en température de la largeur du mode B_{1g} pour différentes compositions dans le $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$.

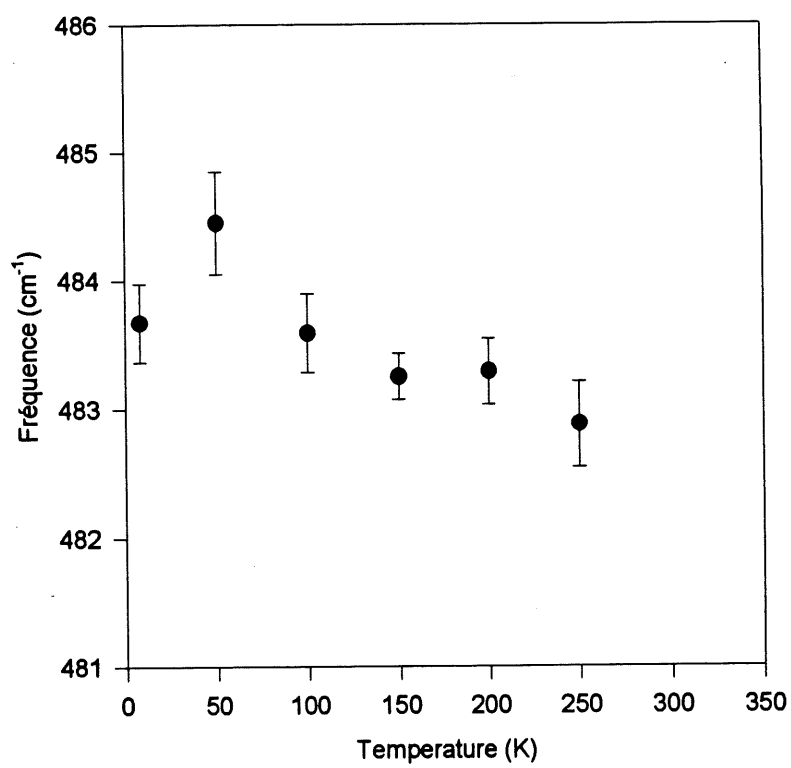


Fig. 2.19 Dépendance en température du mode E_g observé près de 484 cm⁻¹.

BOMEM
Hartmann & Braun

Res= 1.000
94-02-23 10:51

Source=GL1
B/S=MY1
Det=BO1

Sp=0.20 cm/s
Aper=3.5 mm
#Scan=512

PG=16 fringes= 200
BG=16

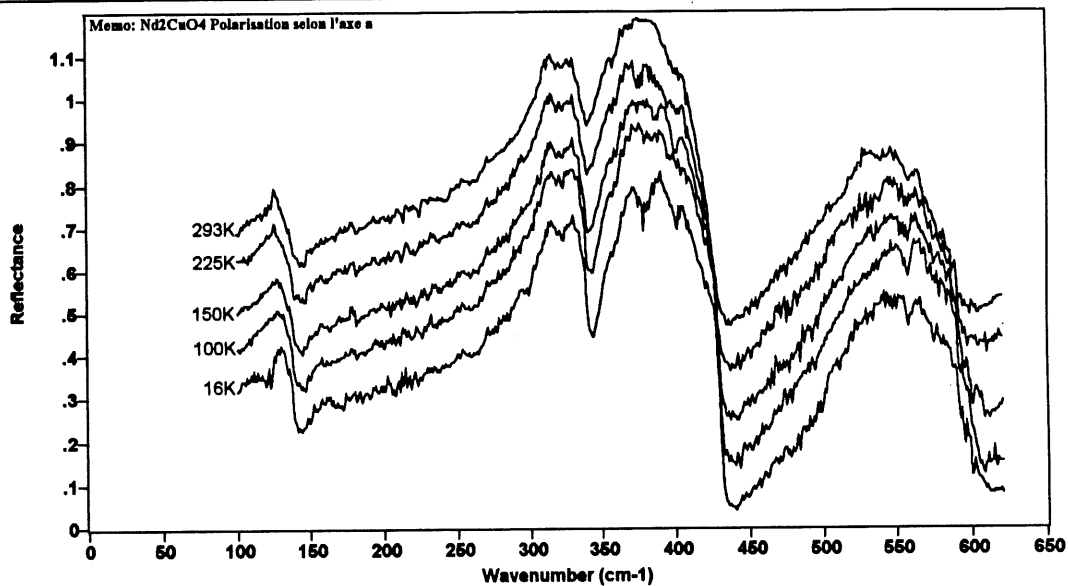


Fig. 2.21 Réflectance du Nd₂CuO₄ pour de la lumière polarisée parallèlement à l'axe a du cristal. Les courbes successives ont été déplacées de 0.1 vers le haut pour la clarté du graphique.

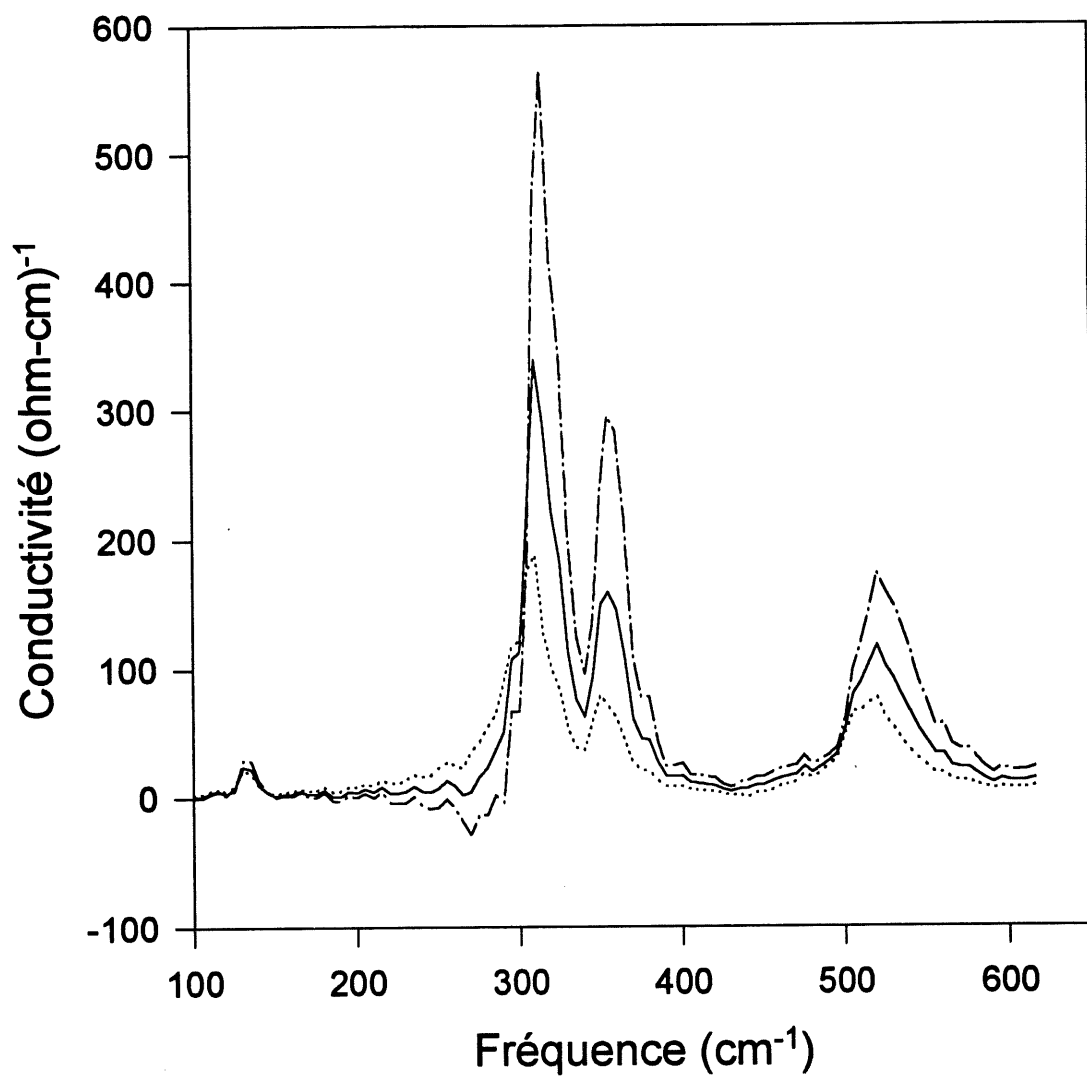


Fig. 2.22 Conductivité du Nd_2CuO_4 selon l'axe a obtenue par inversion de Kramers-Krönig du spectre de réflectance à 14K. La courbe continue est pour la réflectance mesurée, la courbe tirets-points pour la réflectance déplacée de +5% et la courbe pointillée pour la réflectance déplacée de -5%.

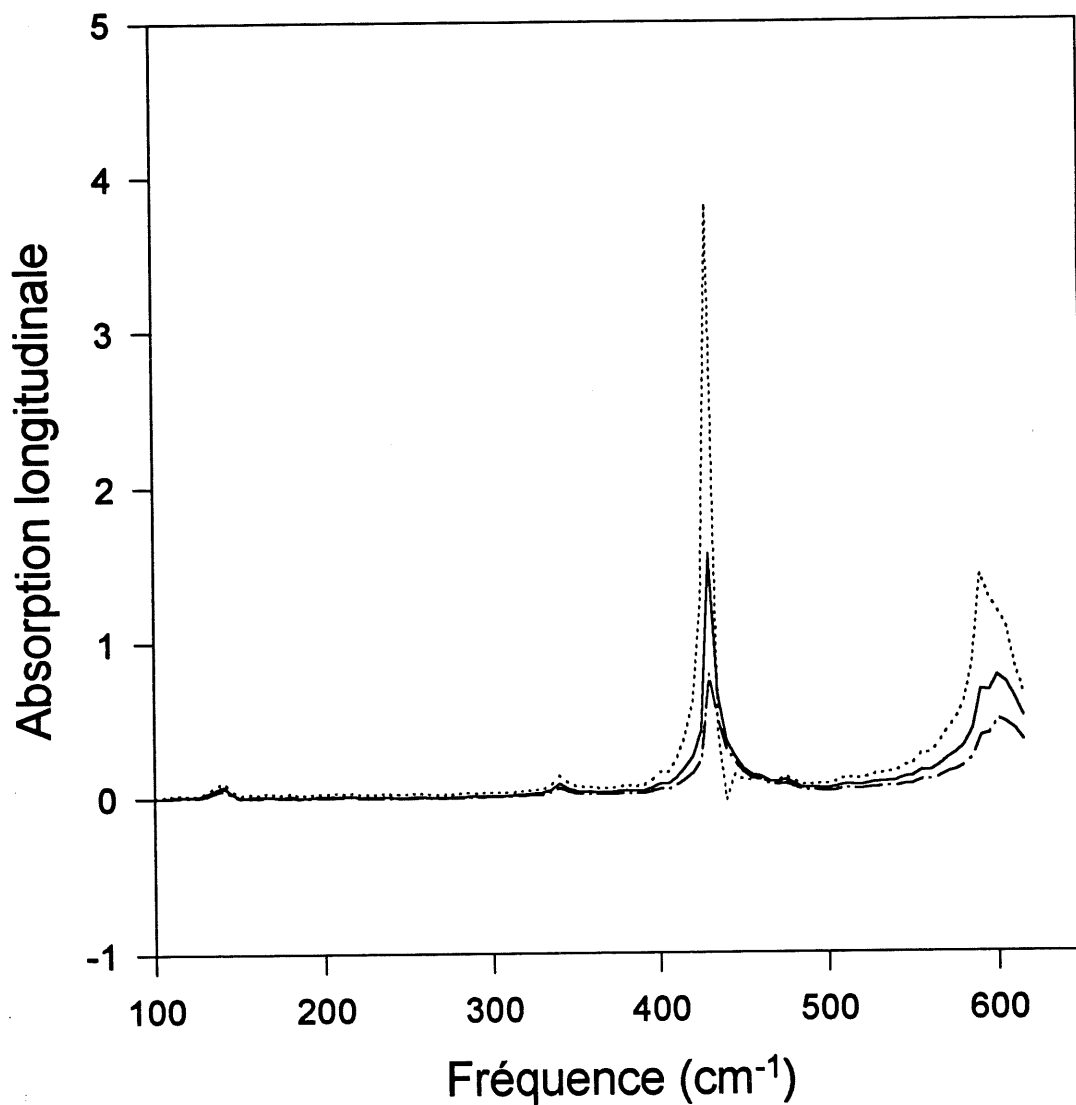


Fig. 2.23 Absorption longitudinale du Nd_2CuO_4 selon l'axe a obtenue par inversion de Kramers-Krönig du spectre de réflectance à 14K. La courbe continue est pour la réflectance mesurée, la courbe tirets-points pour la réflectance déplacée de +5% et la courbe pointillée pour la réflectance déplacée de -5%.

BOMEM
Hermann & Braun

Res= 1.000
94-02-23 11:43

Source=GL1
B/S=MY1
Det=BO1

Sp=0.20 cm/s
Aper=3.5 mm
#Scan=512

PG=16 fringes= 200
BQ=16

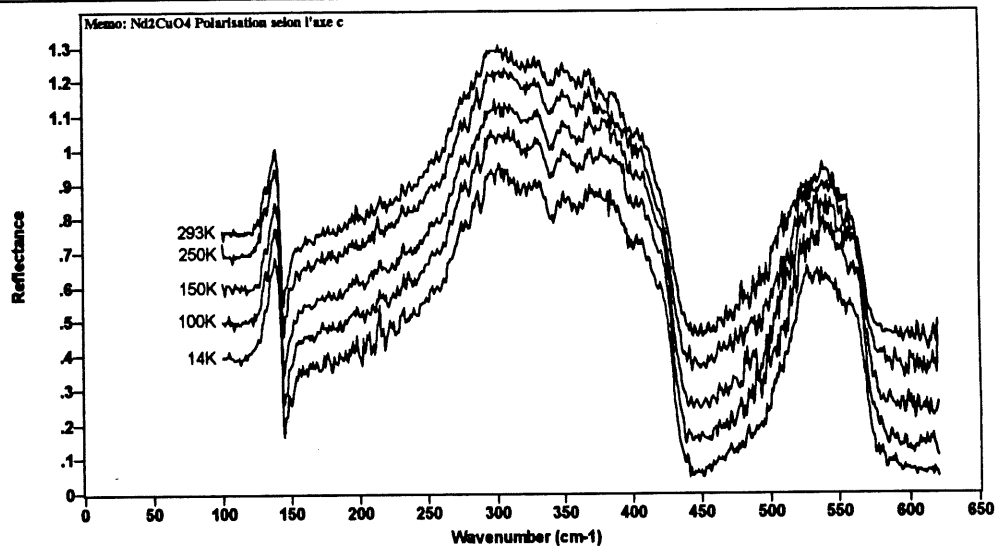


Fig. 2.24 Réflectance du Nd_2CuO_4 pour de la lumière polarisée parallèlement à l'axe c du cristal. Les courbes successives ont été déplacées de 0.1 vers le haut pour la clarté du graphique.

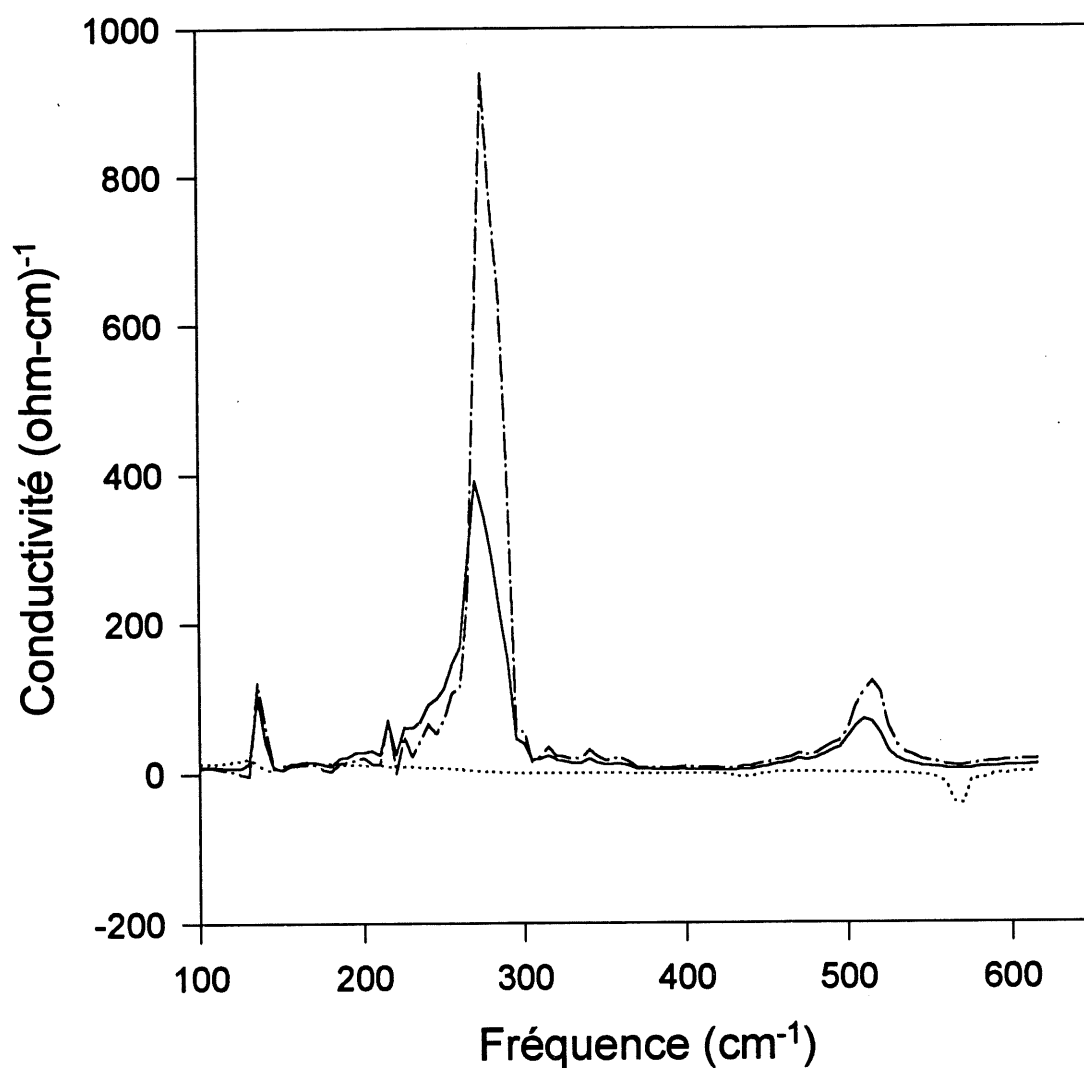


Fig. 2.25 Conductivité du NCO selon l'axe c obtenue par inversion de Kramers-Krönig du spectre de réflectance à 14K. La courbe continue est pour la réflectance mesurée, la courbe tirets-points pour la réflectance déplacée de +5% et la courbe pointillée pour la réflectance déplacée de -5%.

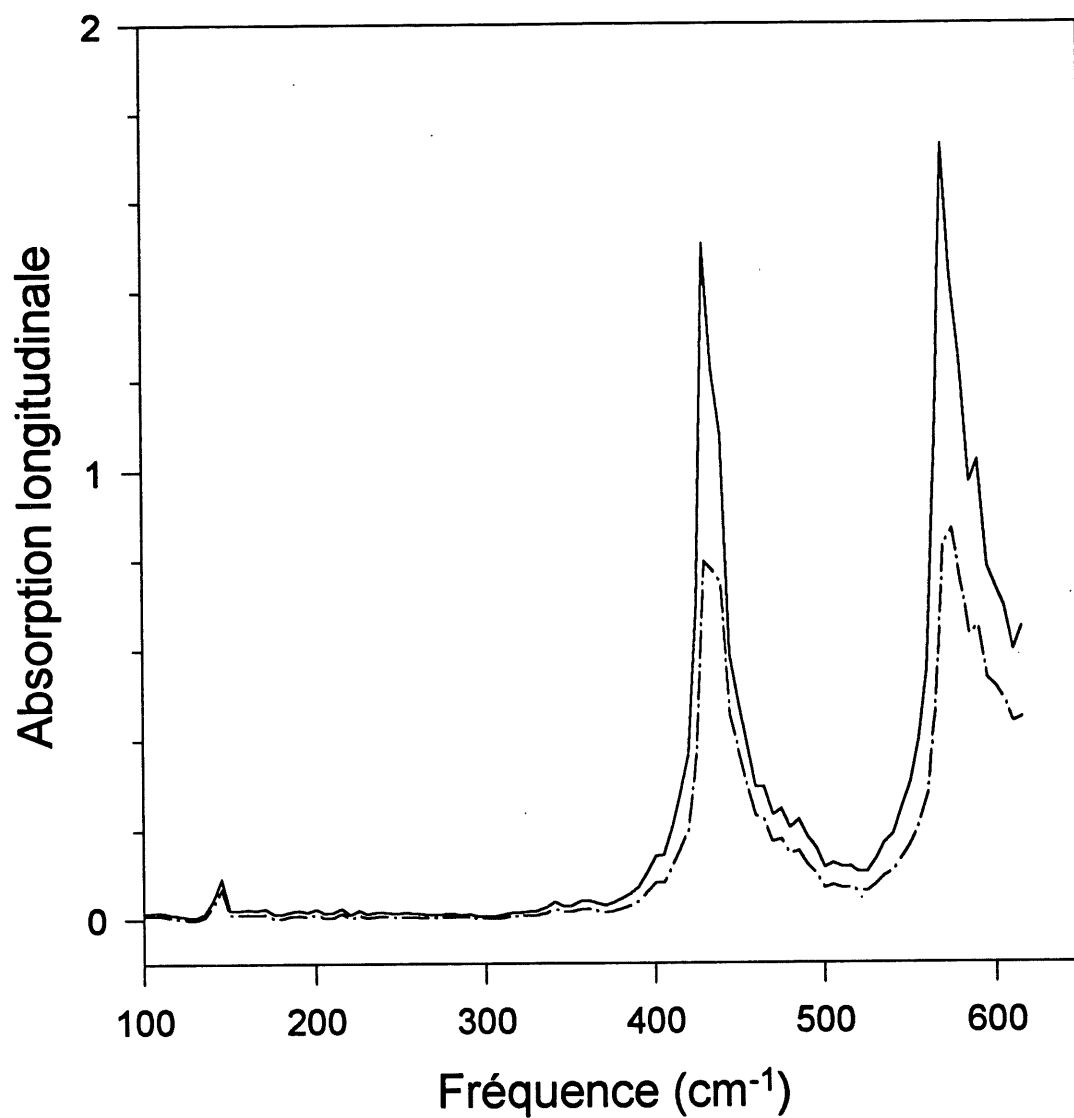


Fig. 2.26 Absorption longitudinale du NCO selon l'axe c obtenue par inversion de Kramers-Krönig du spectre de réflectance à 14K. La courbe continue est pour la réflectance mesurée et la courbe tirets-points pour la réflectance déplacée de 5%.

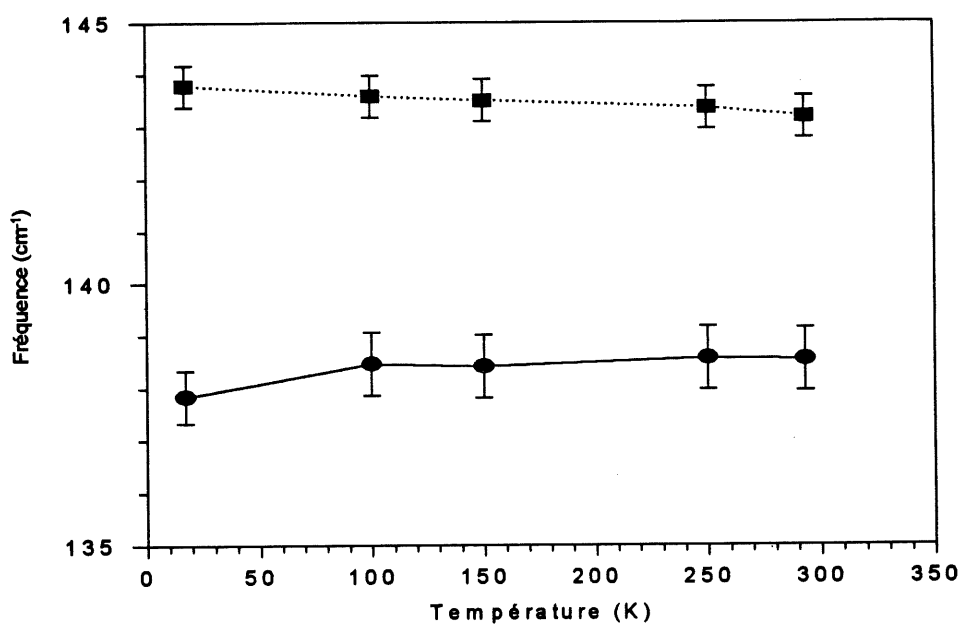
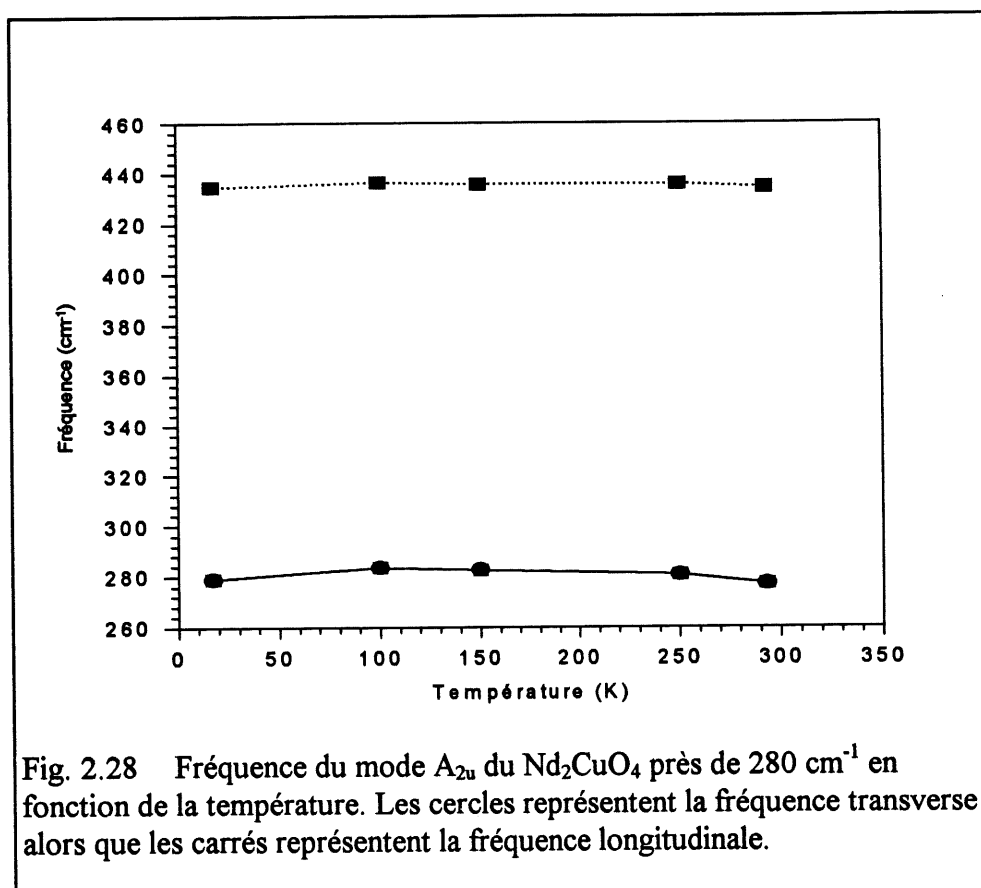


Fig. 2.27 Fréquence du mode A_{2u} du Nd_2CuO_4 près de 138 cm^{-1} en fonction de la température. Les cercles représentent la fréquence transverse alors que les carrés représentent la fréquence longitudinale.



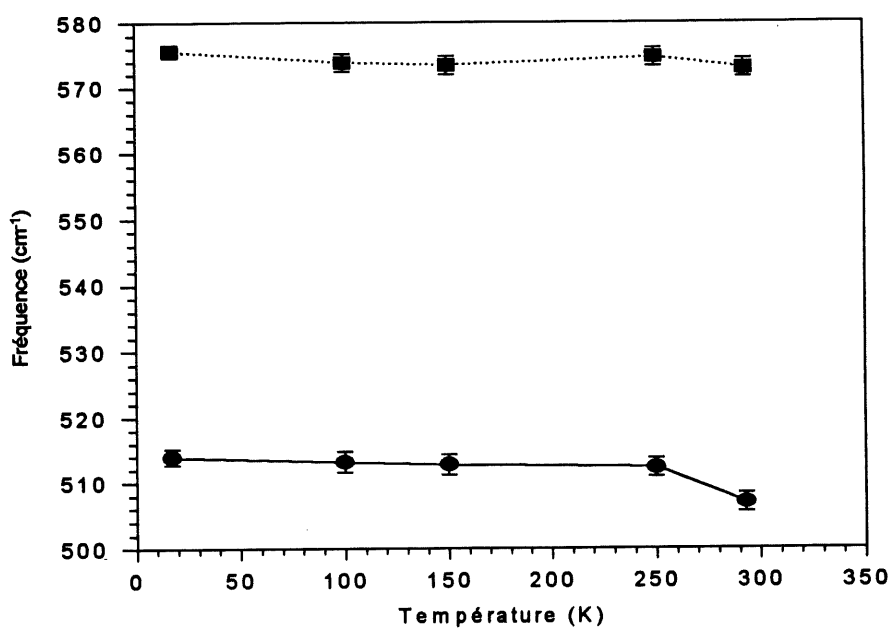


Fig. 2.29 Fréquence du mode A_{2u} du Nd_2CuO_4 près de 514 cm^{-1} en fonction de la température. Les cercles représentent la fréquence transverse alors que les carrés représentent la fréquence longitudinale.

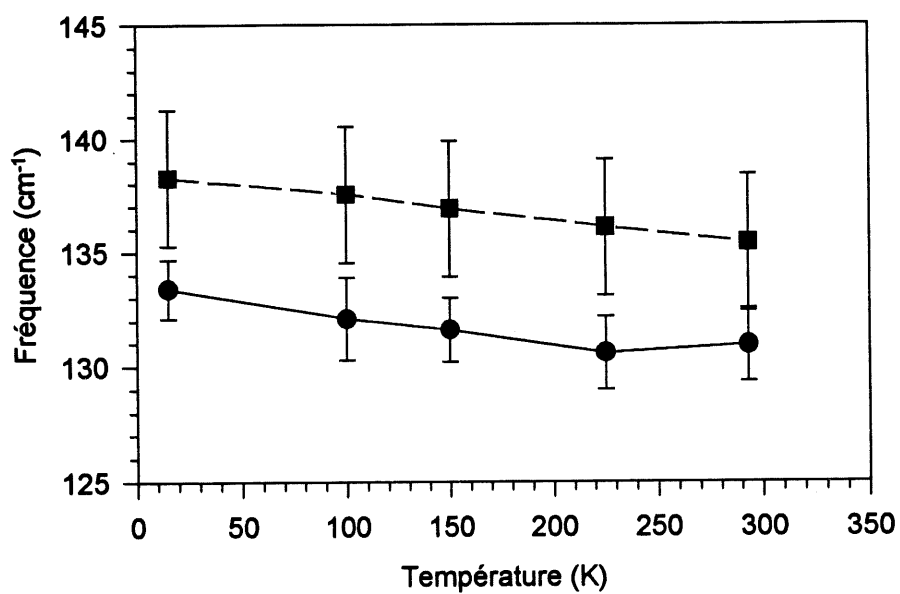


Fig. 2.30 Fréquence du mode E_u du Nd_2CuO_4 près de 133 cm^{-1} en fonction de la température. Les cercles représentent la fréquence transverse alors que les carrés représentent la fréquence longitudinale.

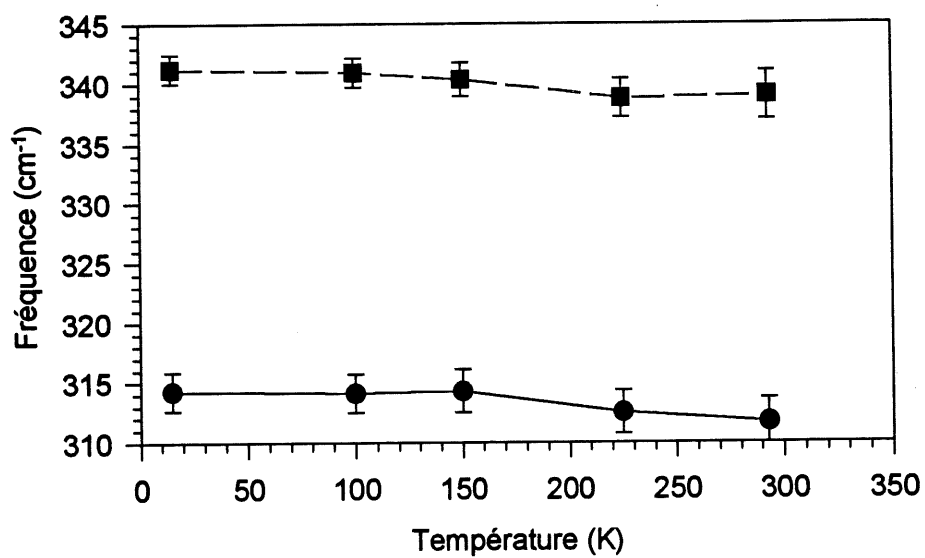


Fig. 2.31 Fréquence du mode E_u du Nd_2CuO_4 près de 314 cm^{-1} en fonction de la température. Les cercles représentent la fréquence transverse alors que les carrés représentent la fréquence longitudinale.

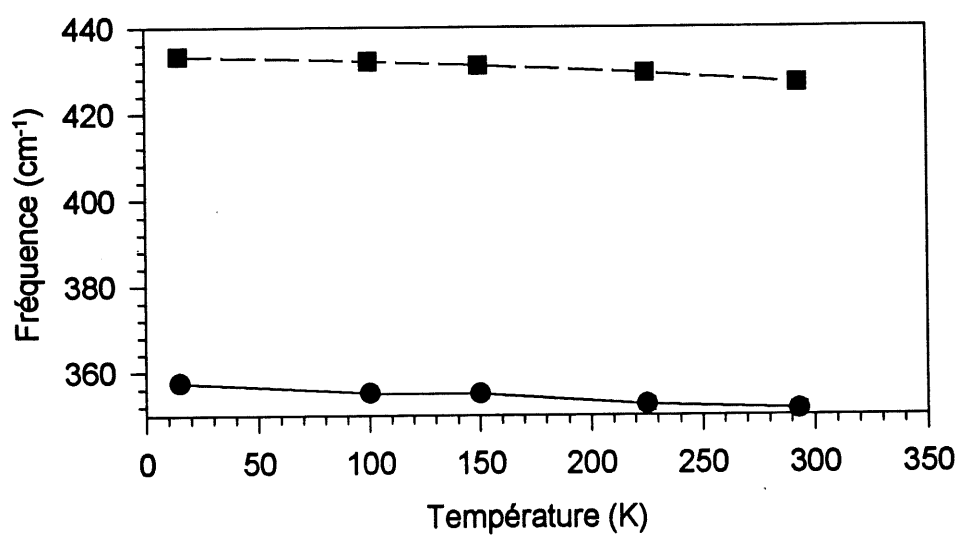
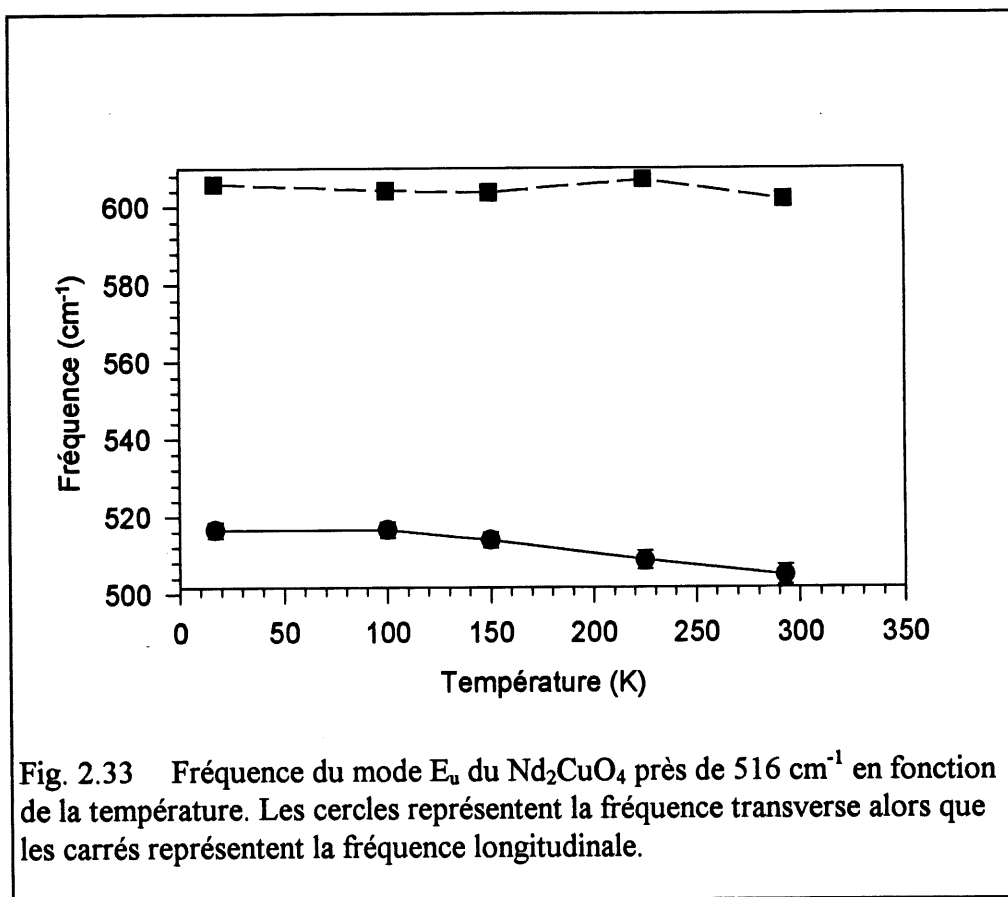
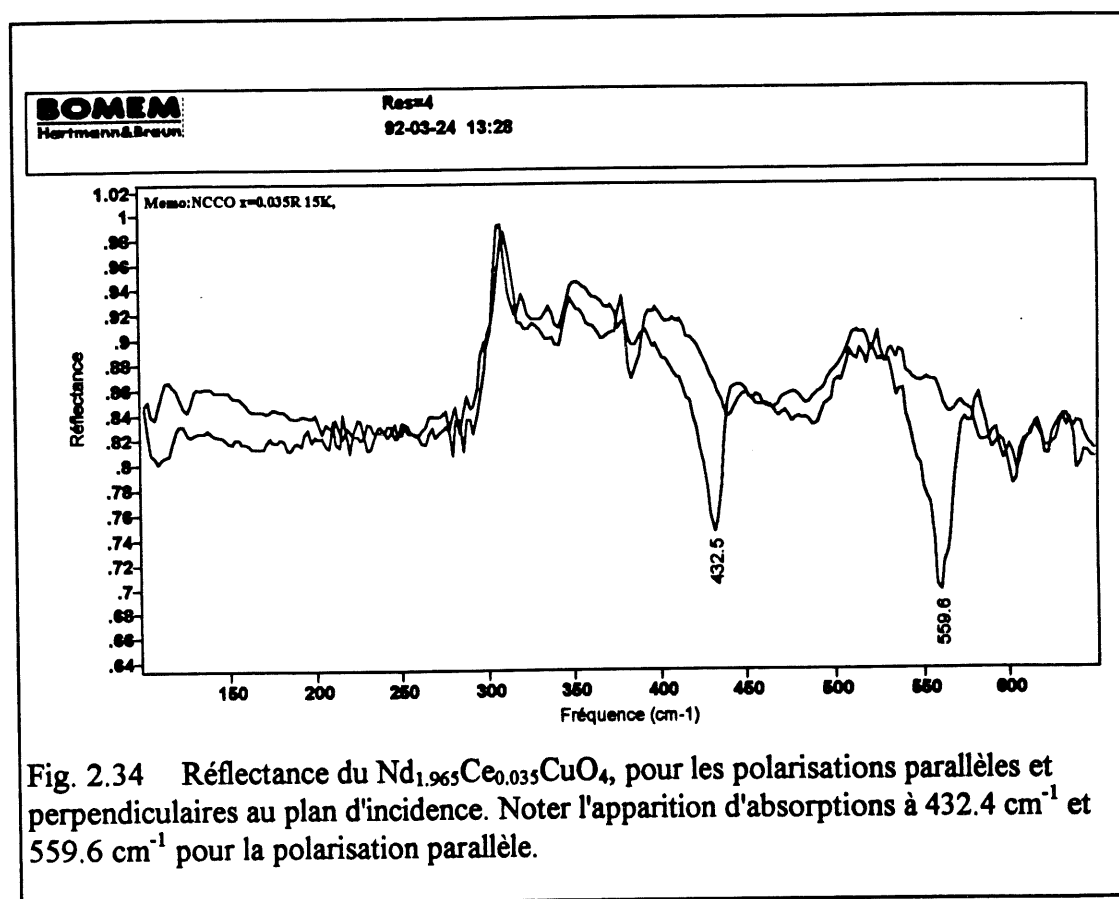


Fig. 2.32 Fréquence du mode E_u du Nd_2CuO_4 près de 358 cm^{-1} en fonction de la température. Les cercles représentent la fréquence transverse alors que les carrés représentent la fréquence longitudinale.





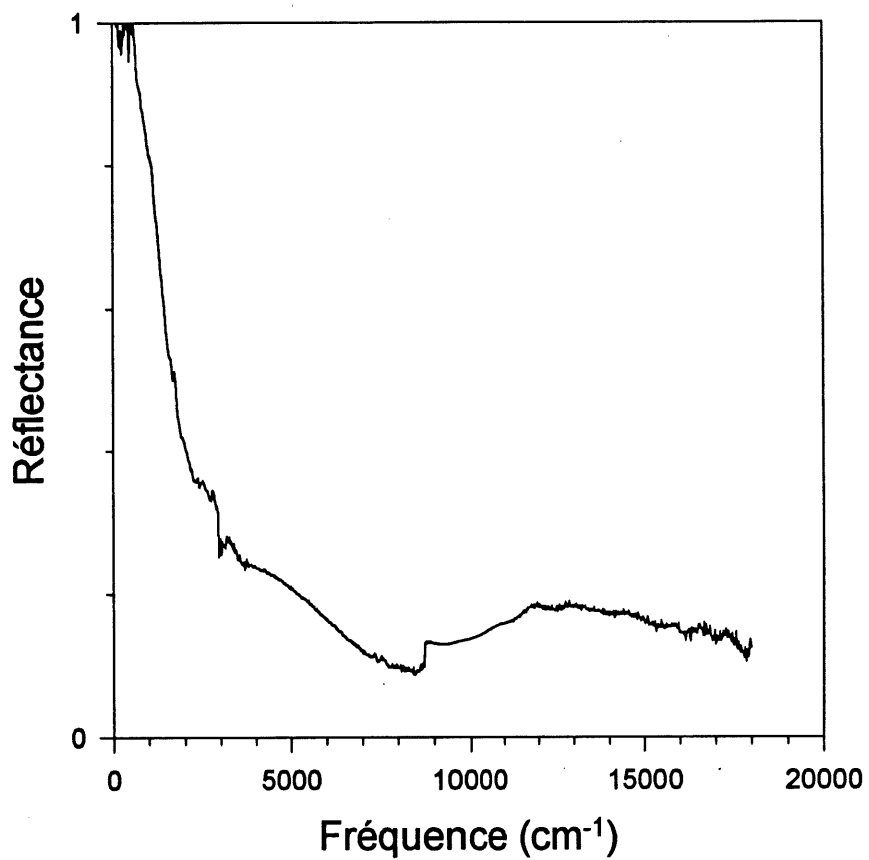
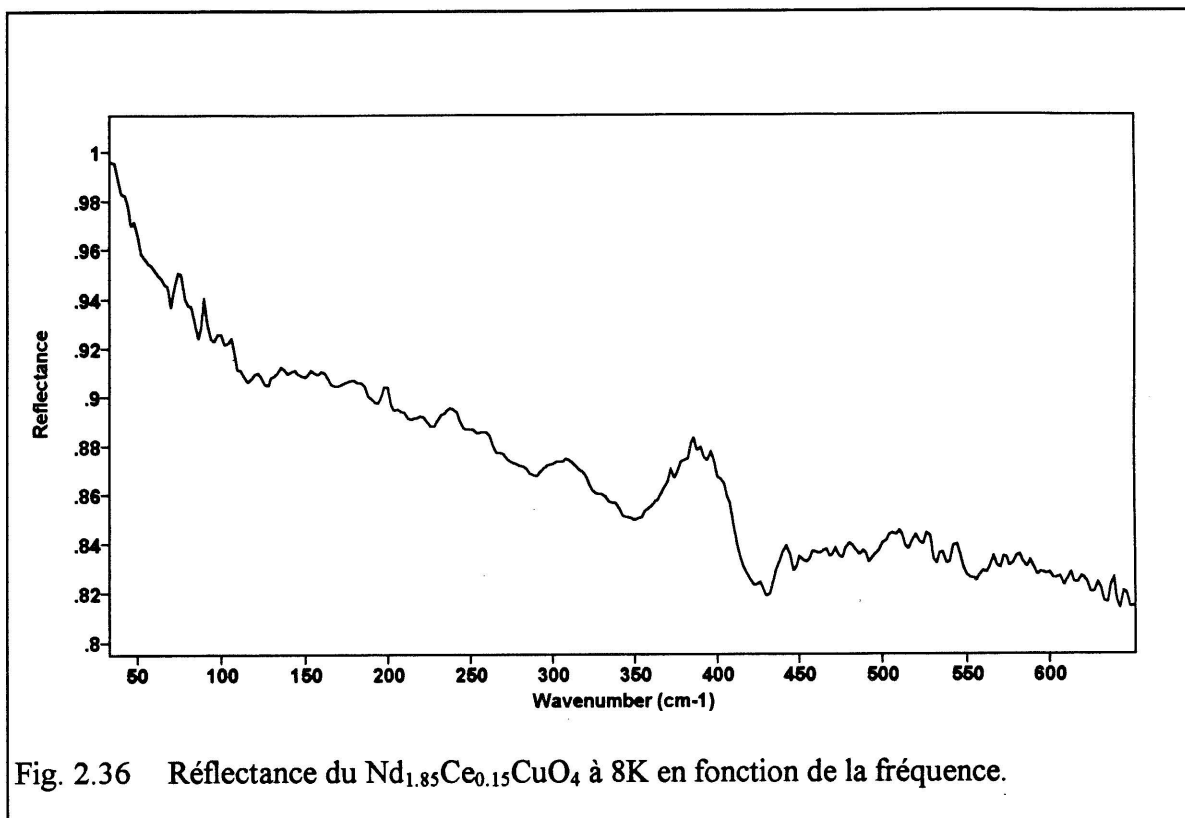


Fig. 2.35 Réflectance du $\text{Nd}_{1.965}\text{Ce}_{0.035}\text{CuO}_4$ à 15K en fonction de la fréquence.



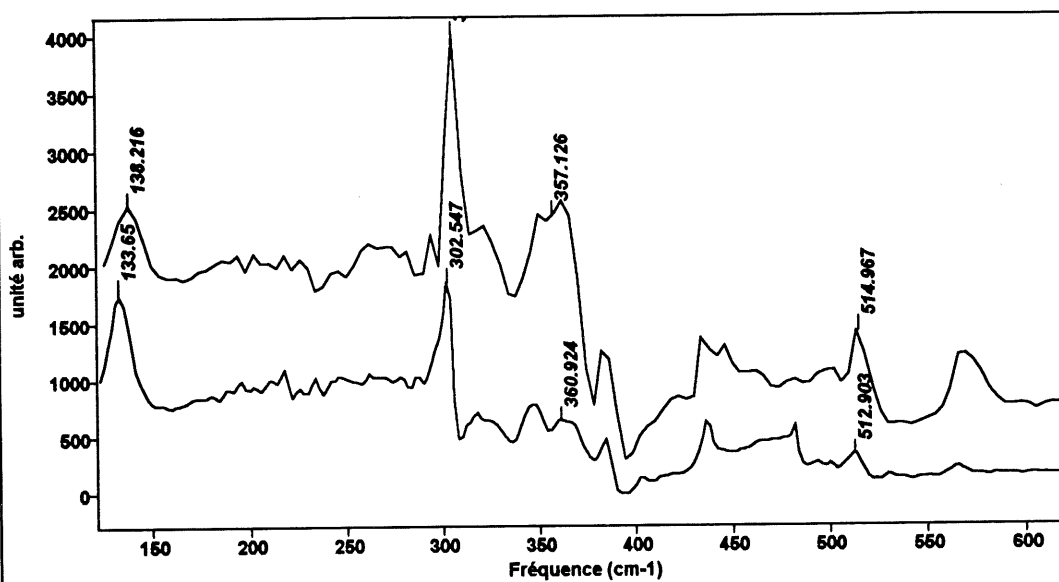
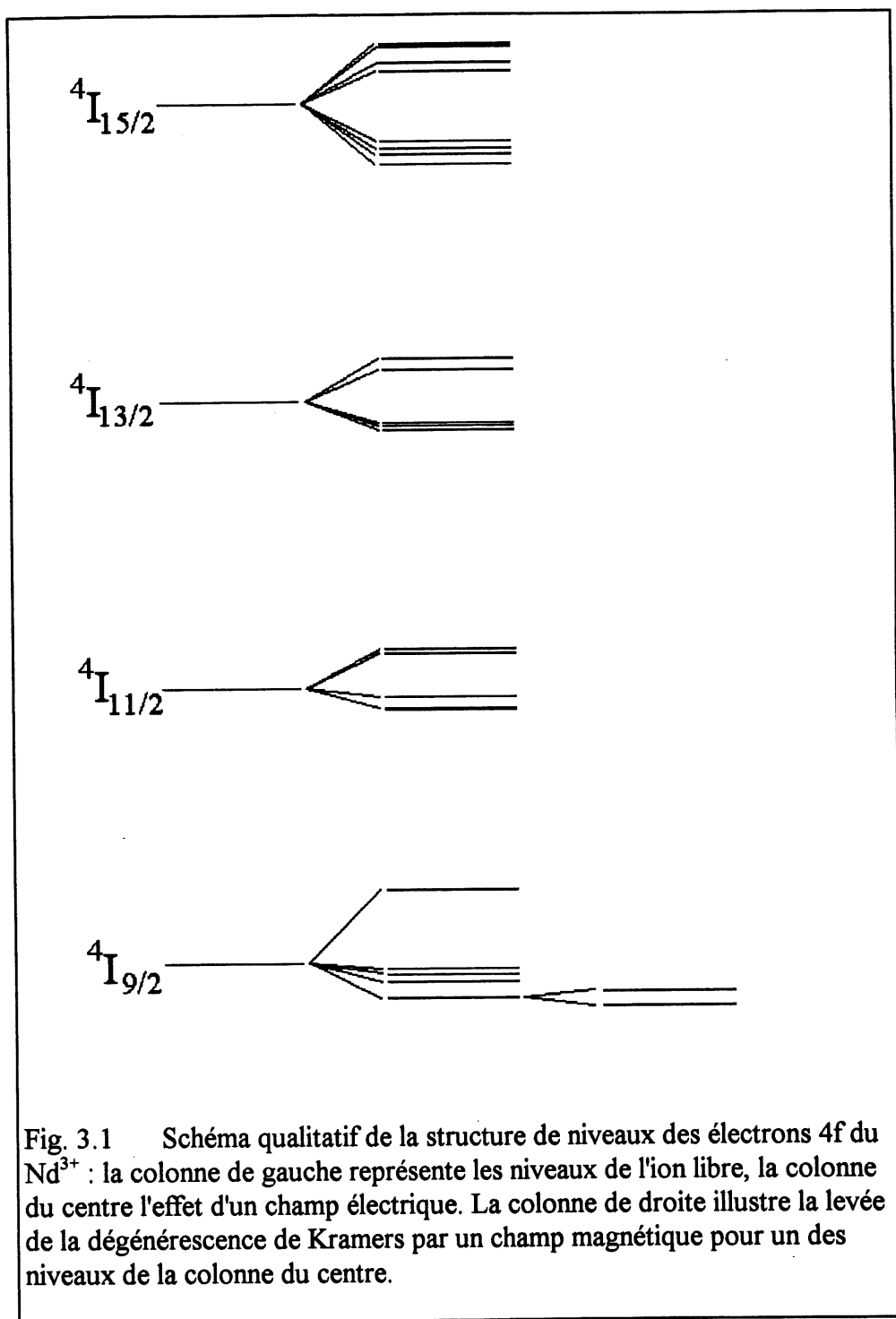
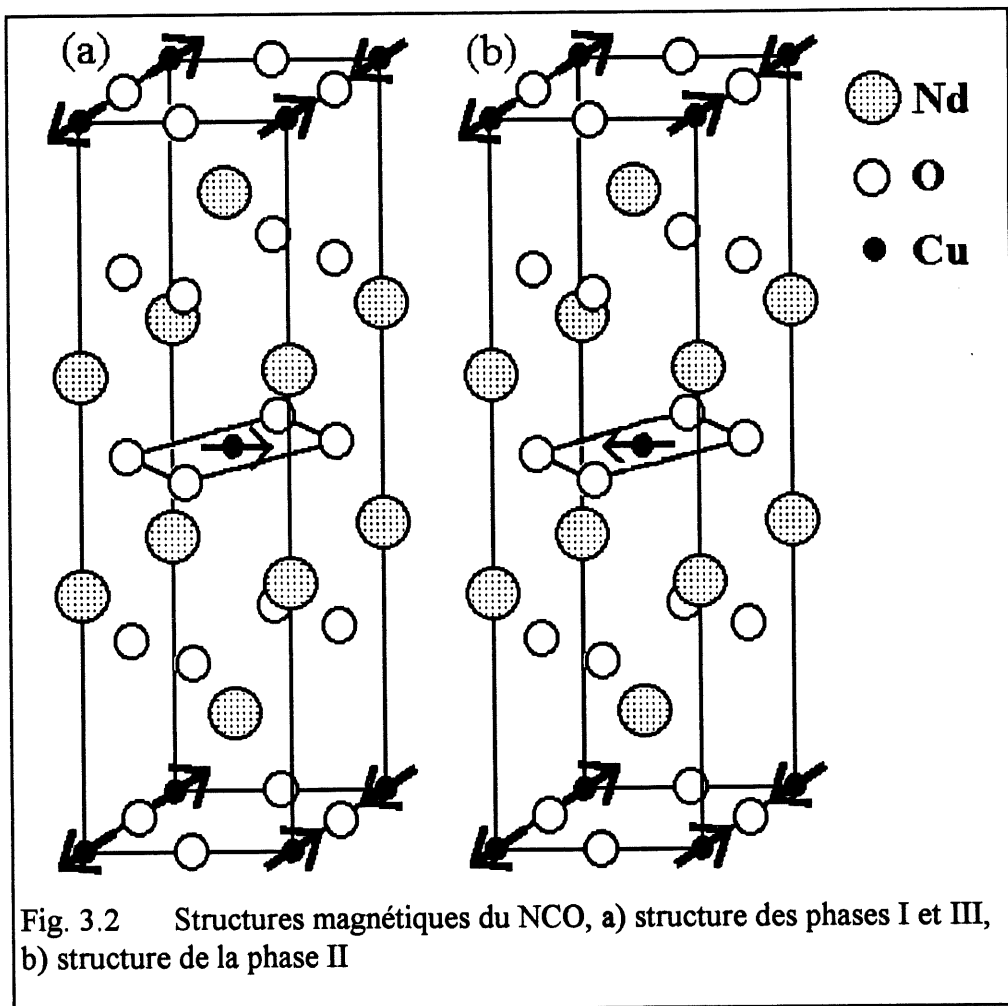


Fig. 2.37 Conductivité optique, à 15K, des échantillons de NCCO avec $x=0.035$ (courbe du bas) et $x=0.06$ (courbe du haut). Les positions indiquées sont celles des modes E_u .





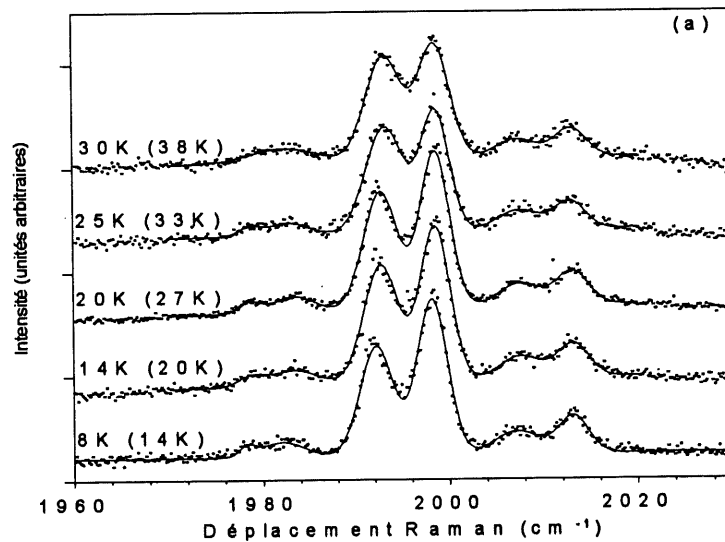
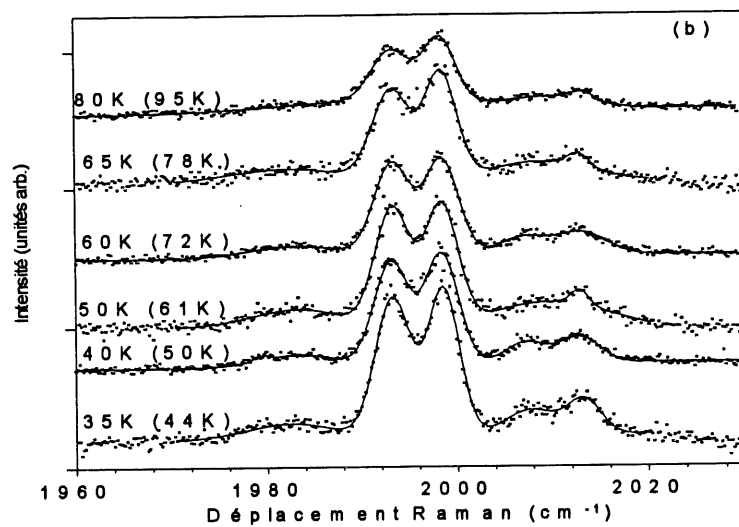


Fig. 3.3 Spectres Raman, pour le NCO non réduits, des doublets observés autour de 2000 cm^{-1} ; a) 8K à 30 K ; b) 30K à 80K.

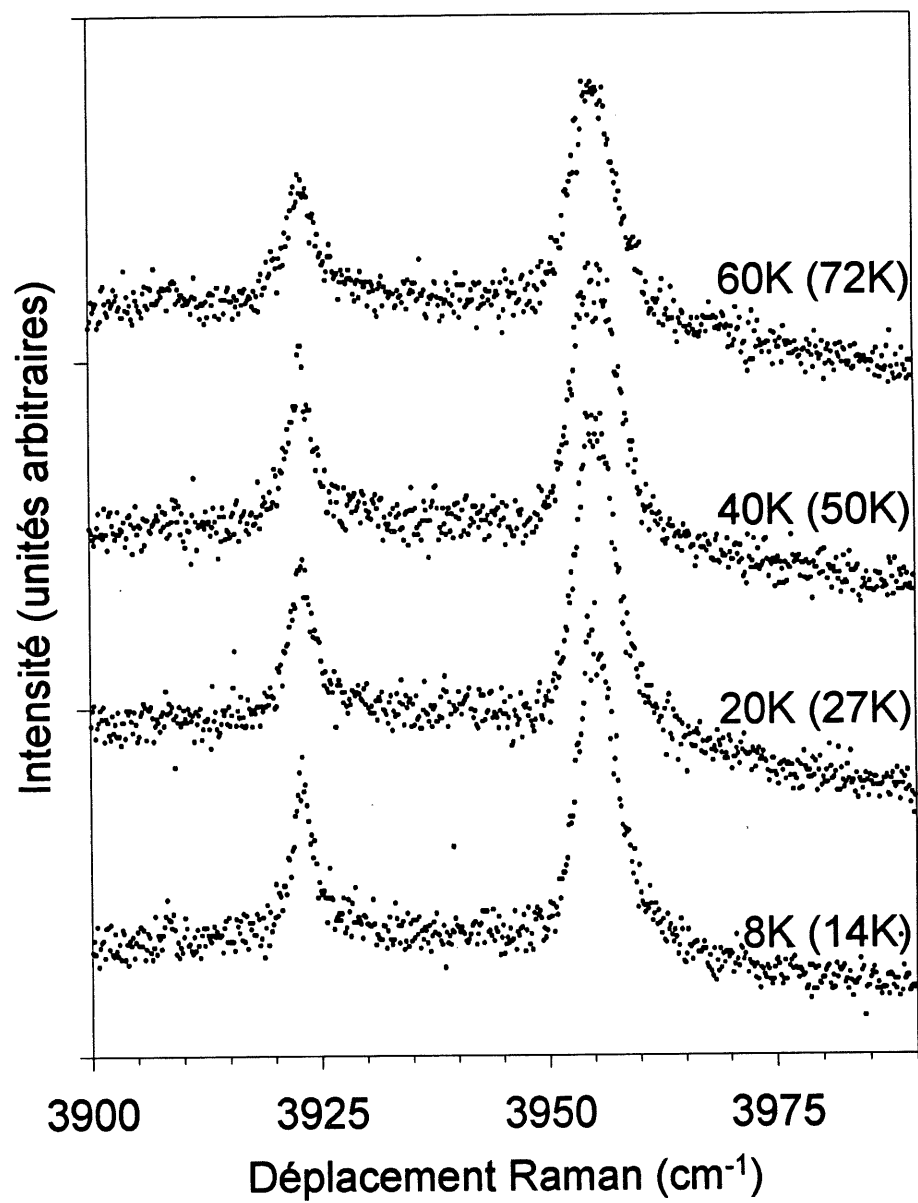


Fig. 3.4 Transitions Raman entre niveaux du champs cristallins près de 4000 cm^{-1} , pour le NCO non-réduit.

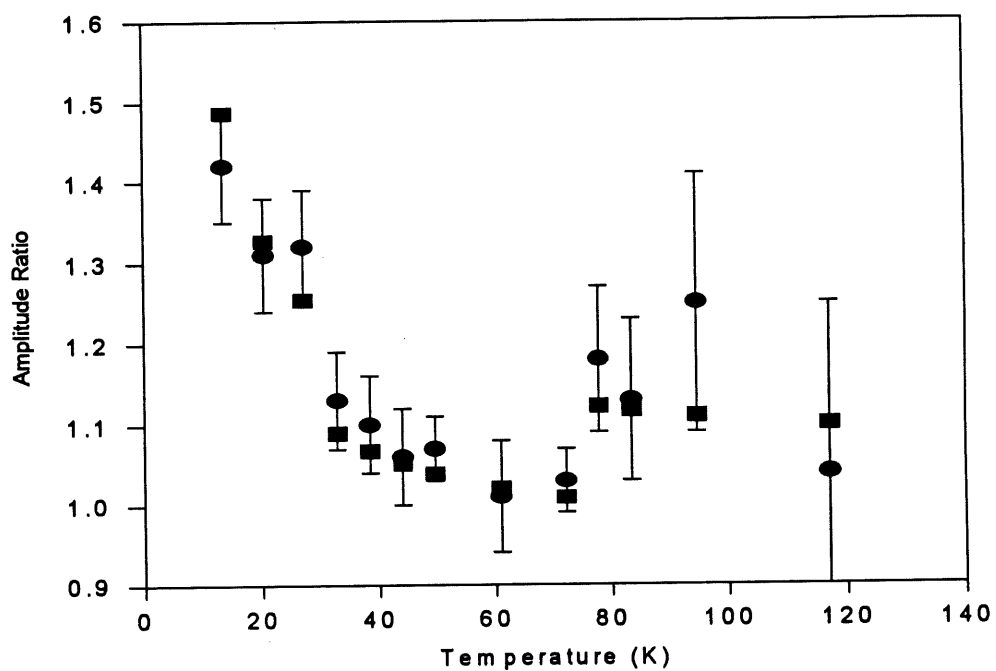


Fig. 3.5 Amplitude du pic à 1999 cm^{-1} normalisée avec l'amplitude du pic à 1993 cm^{-1} . Les cercles sont les résultats expérimentaux et les carrés les résultats du modèle discuté dans le texte.

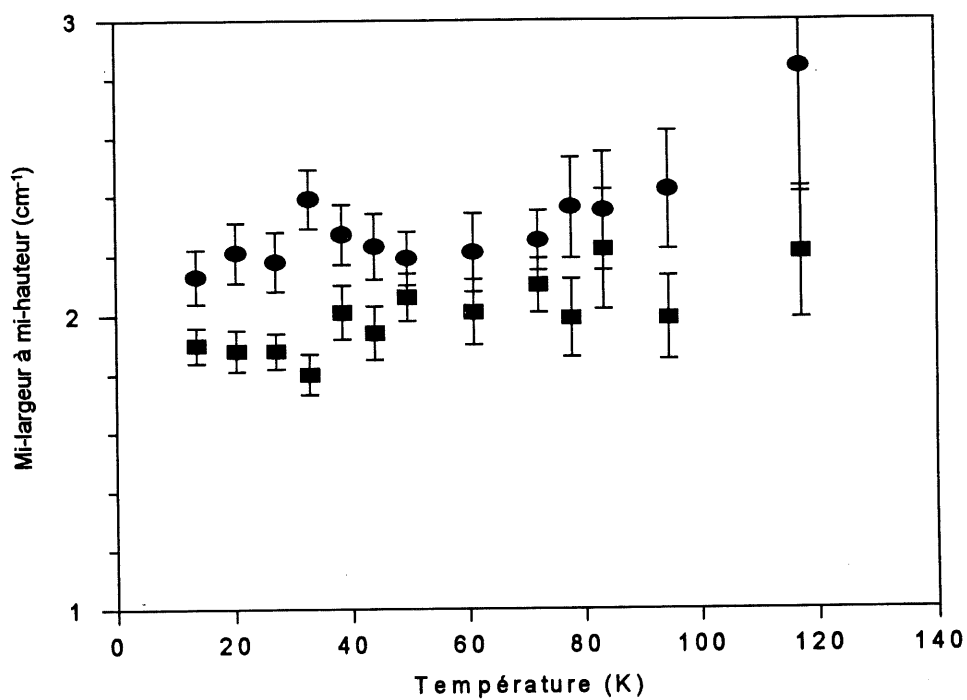


Fig. 3.6 Mi-largeur à mi-hauteur des deux composantes du doublet à 2000 cm^{-1} . Les carrés s'appliquent à la composante haute fréquence alors que les cercles sont pour la composante basse fréquence.

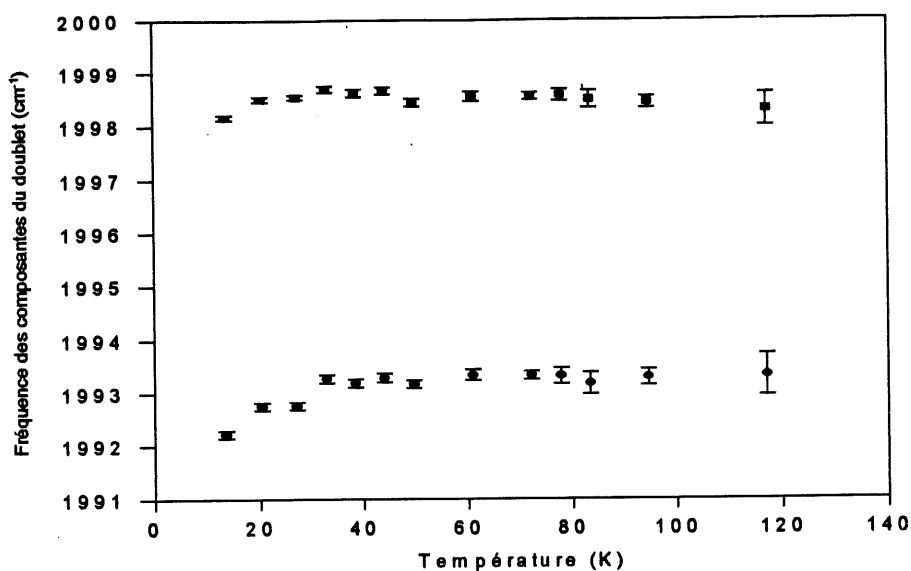


Fig. 3.7a Fréquences des deux composantes du doublet à 2000 cm^{-1} en fonction de la température.

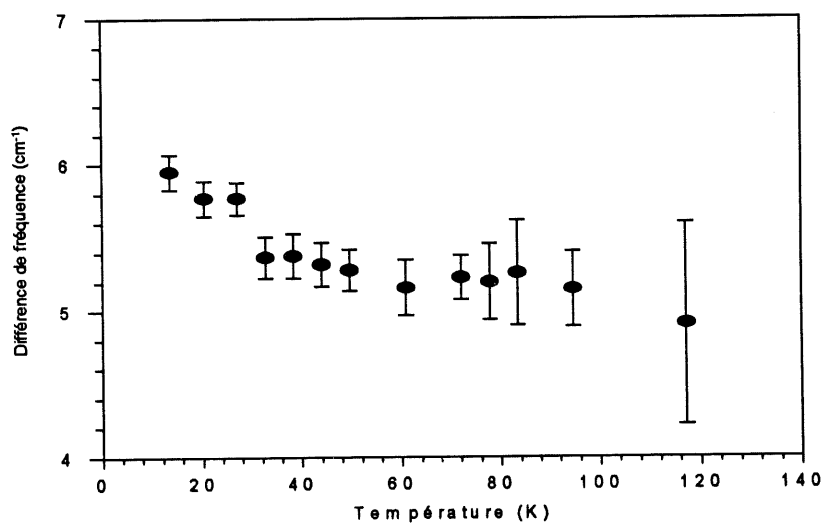


Fig. 3.7b Différence de fréquences entre les deux composantes du doublet à 2000 cm^{-1} en fonction de la température.

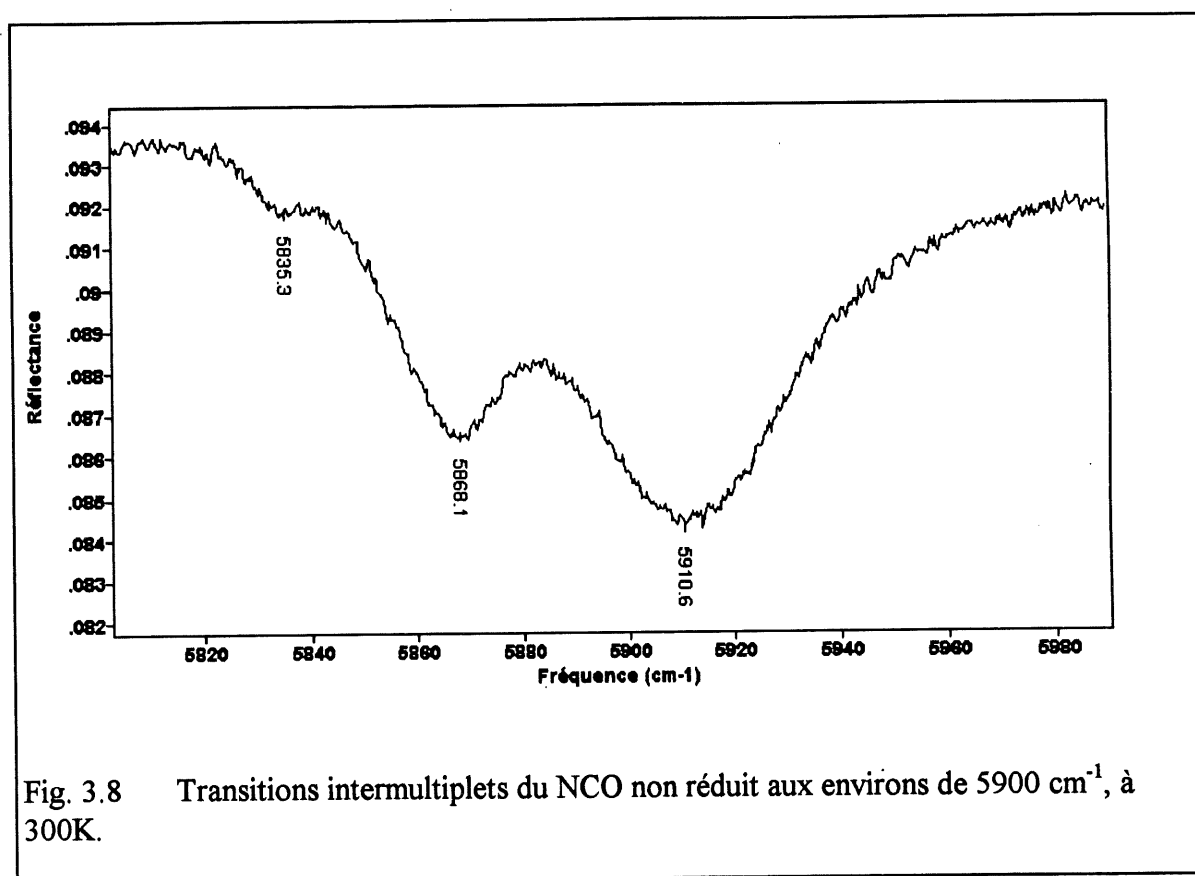
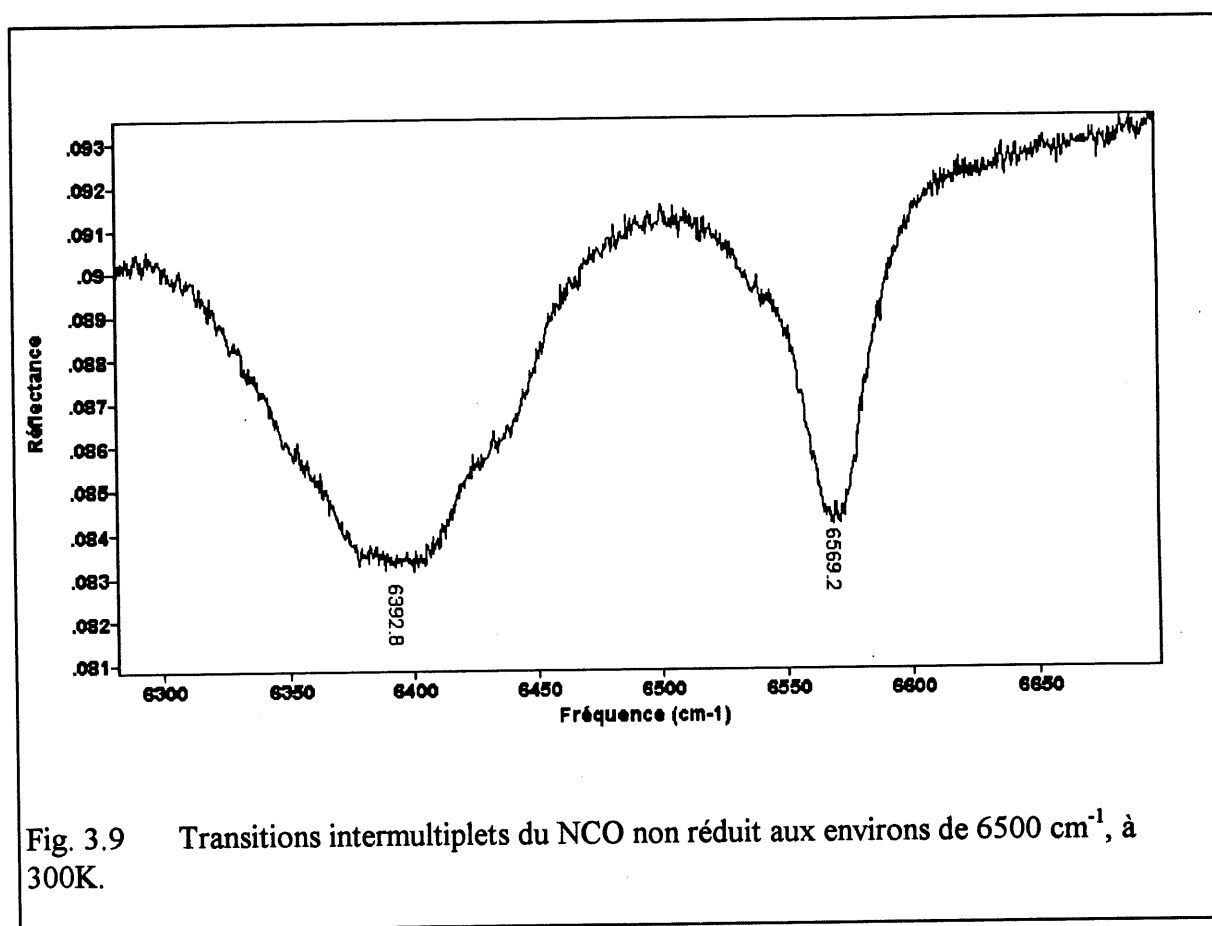


Fig. 3.8 Transitions intermultiplets du NCO non réduit aux environs de 5900 cm^{-1} , à 300K.



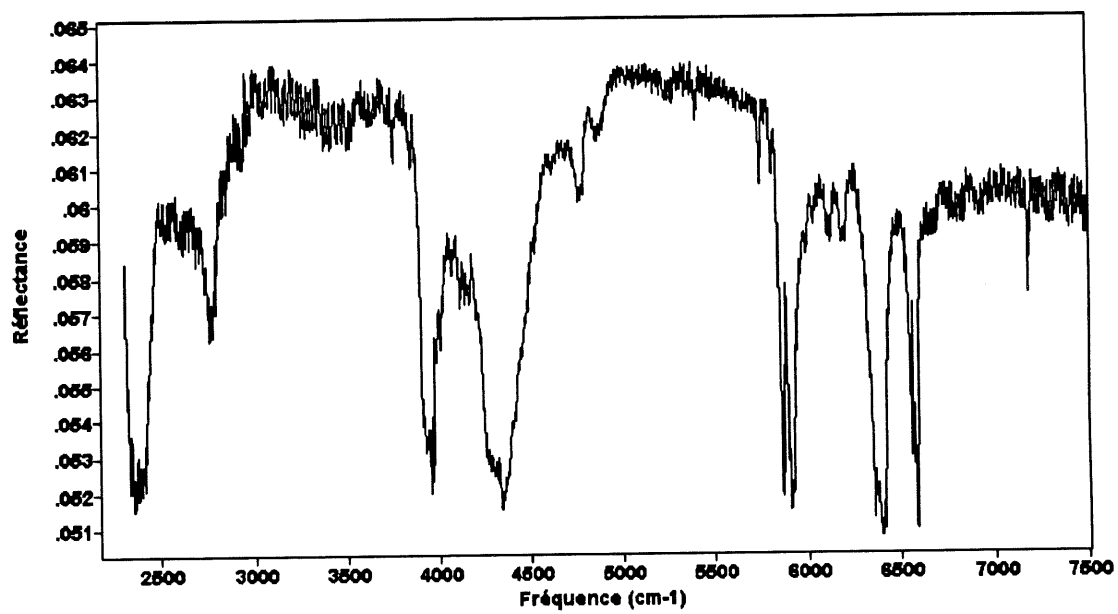


Fig. 3.10 Transitions intermultiplets du NCO non réduit entre 2500 et 7500 cm^{-1} , à 15K.

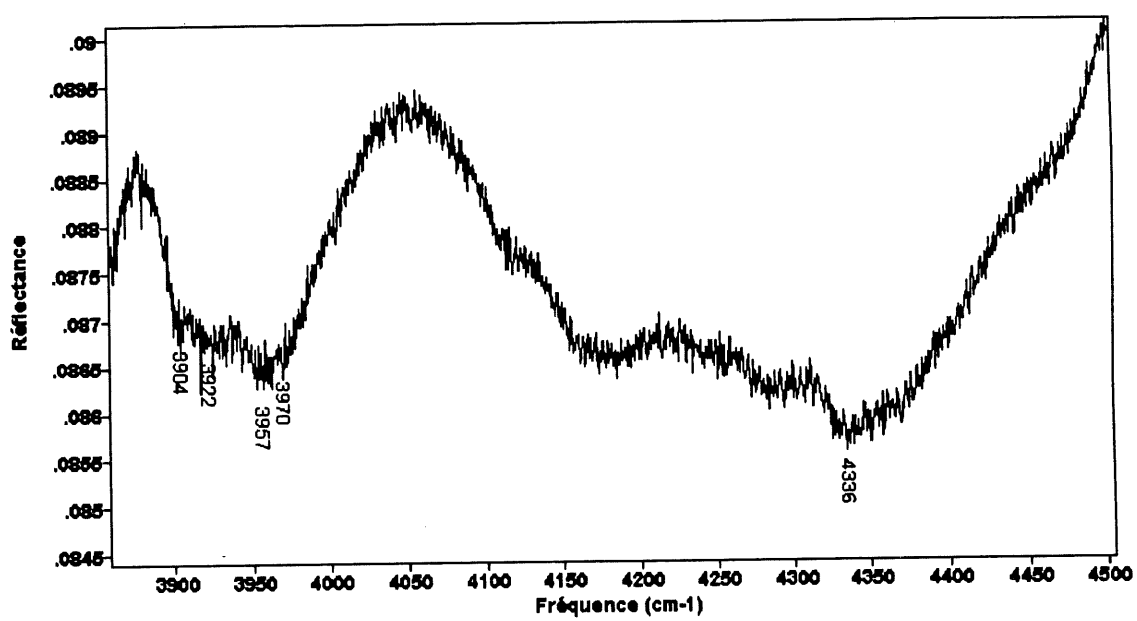


Fig. 3.11 Transitions intermultiplets du NCO non réduit aux environs de 4000 cm^{-1} , à 300K.

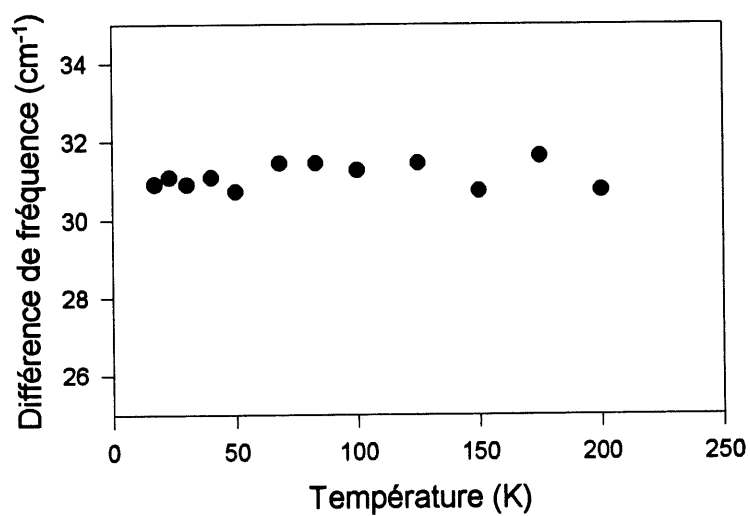
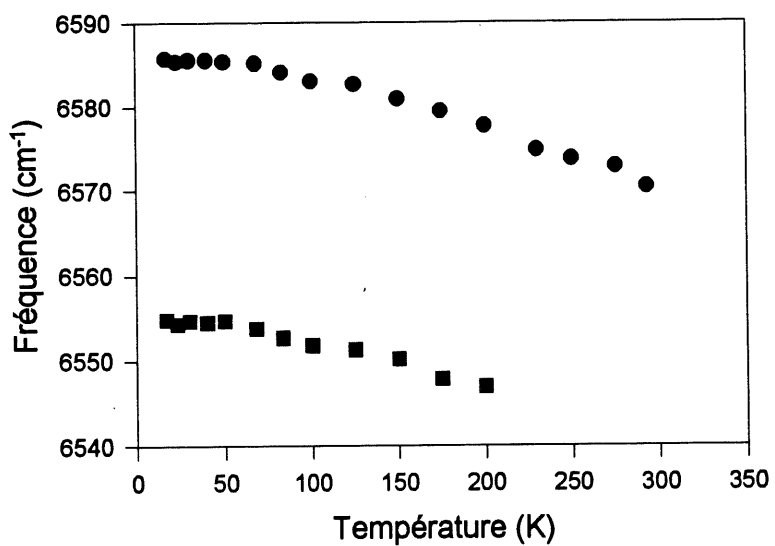


Fig. 3.12 Comportement en température des bandes à 6588 et 6555 cm^{-1} . Le panneau supérieur montre l'évolution en température de la position des bandes et le panneau inférieur la séparation en énergie entre ces deux niveaux.

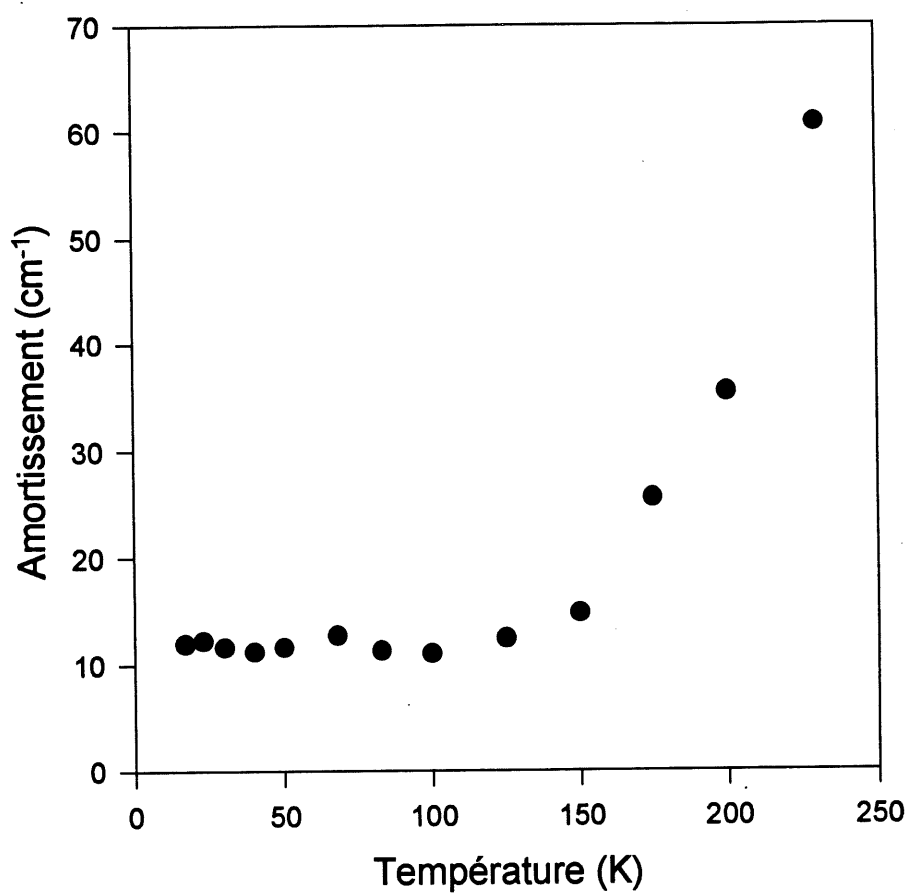


Fig. 3.13 Comportement en température de l'amortissement de la bande à 6555 cm^{-1} .

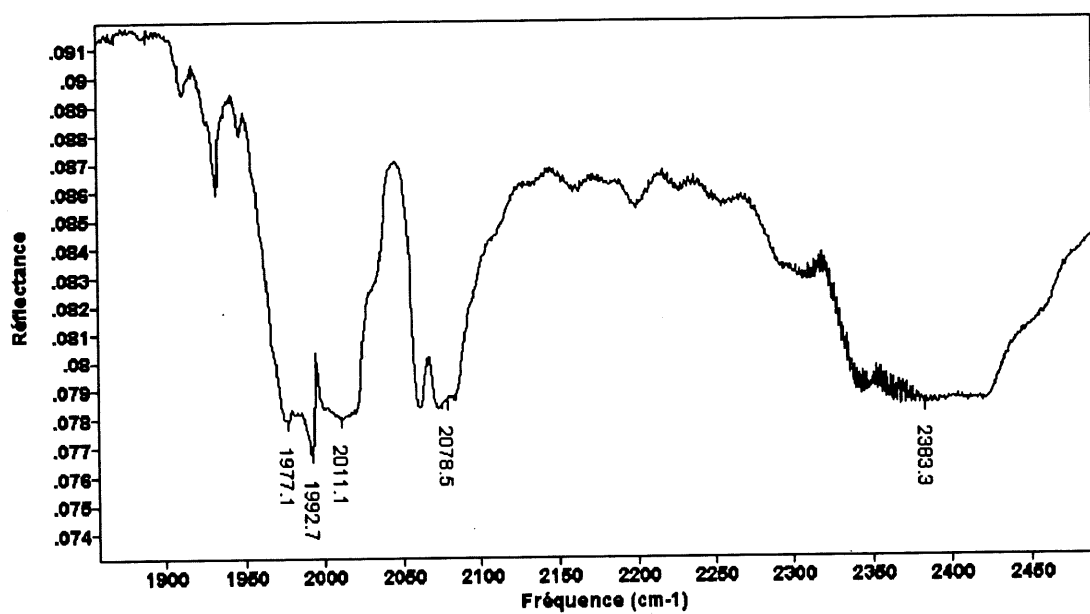


Fig. 3.14 Transitions intermultiplets aux environs de 2000 cm^{-1} , à 4.2K pour le NCO non-réduit.

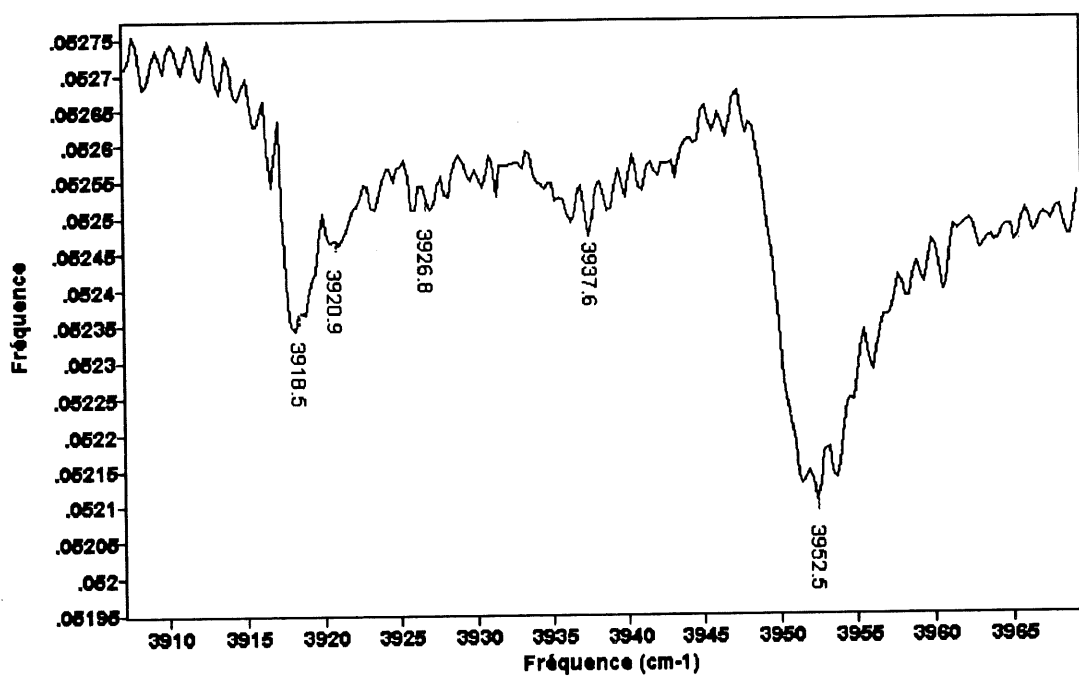


Fig. 3.15 Transitions intermultiplets aux environs de 3940 cm⁻¹, pour le NCO à 4.2K après réduction.

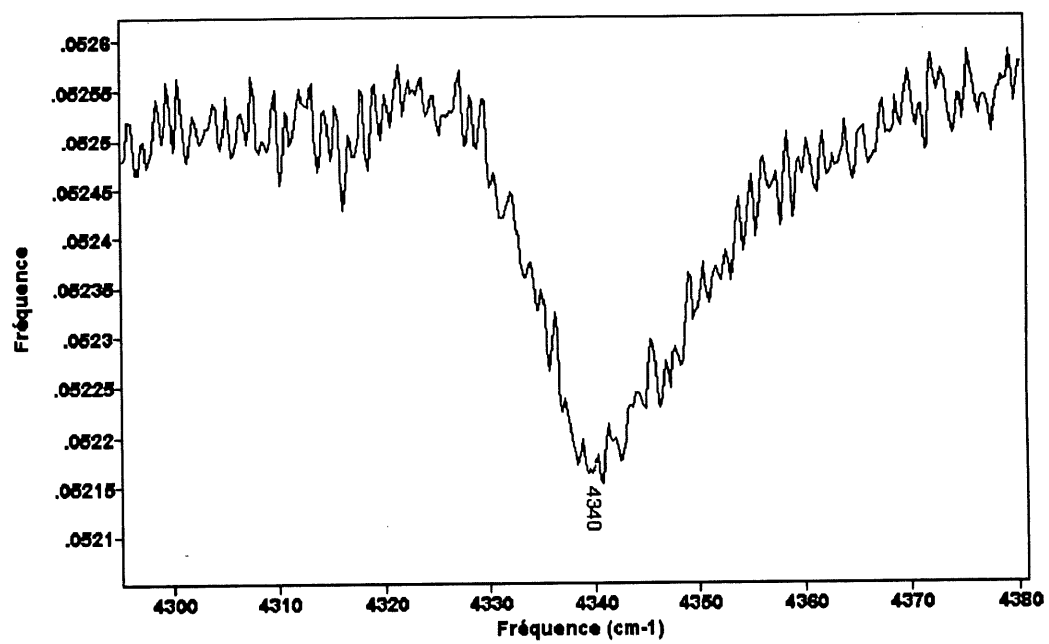


Fig. 3.16 Transition intermultiplet à 4340 cm^{-1} , pour le NCO à 4.2K après réduction.

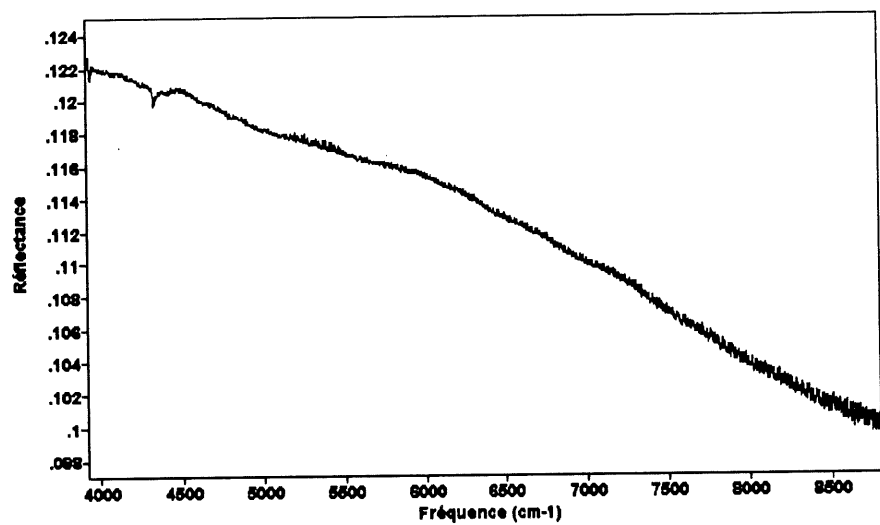


Fig. 3.17 Illustration de la disparition des bandes après réduction. L'échantillon de NCO était à une température de 4.2K.

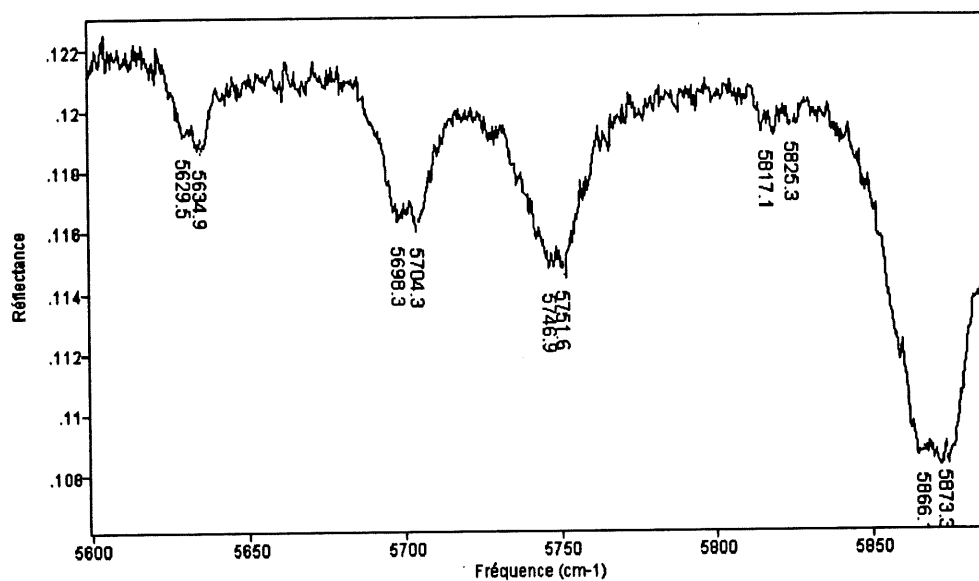


Fig. 3.18 Illustration de l'apparition d'une structure de doublets sur les spectres du NCO non-réduit à la température de 80K.

BIBLIOGRAPHIE

ANDERSON, R.O., CLAESSEN, R., ALLEN, J.W., OLSON, C.G., JANOWITZ, C., LIU, L.Z., PARK, J.H., MAPLE, M.B., DALICHAOUCH, Y., DE ANDRADE, M.C., JARDIM, R.F., EARLY, E.A., OH, S.J., ELLIS, W.P. 1993. Phys. Rev. Lett. 70, 3163.

ANDREONE, A., CASSINESE, A., DI CHIARA, A., VAGLIO, R., GUPTA, A., SARNELLI, E. 1994. Phys. Rev. B 49, 6392.

BARDEEN, J., COOPER, L.N., SCHRIEFFER, J.R. 1957. Phys. Rev. 106, 162; Phys. Rev. 108, 1175.

BARKER JR, A.S., SIEVER, A.J. 1975. Reviews of Modern Physics 47, S1.

BLINKIN, V.A., VITEBSKII, I.M., KOLOTII, O.D., LAVRINENKO, N.M., SEMINOZHENKO, V.P., SOBOLEV, V.L. 1990. Sov. Phys. JETP 71 (6), 1179.

BEDNORZ, J.G., MÜLLER, K.A. 1986. Zeitschrift für Physik B 64, 189.

BELL, R.J. 1972. Introductory Fourier Transform Spectroscopy, 1st edition (Academic Press Inc., San-Diego).

BERREMAN, D.W., UNTERWALD, F.C. 1968. Phys. Rev. 174, 791.

BILLINGE S.J.L., EGAMI, T. 1993. Phys. Rev. B 47, 14386.

BOOTHROYD, A.T., DOYLE, S.M., McK PAUL, D., OSBORN, R. 1992. Phys. Rev. B 45, 10075.

- BOOTHROYD, A.T., DOYLE, McK PAUL, D., MISRA, D.S., OSBORN, R. 1990. Physica C 165, 17.
- BRINKMANN, M., REX, T., BACH, H., WESTERHOLT, K. 1995. Phys. Rev. Lett. 74, 4927.
- BRUGGER, T., SCHREINER, T., ROTH, G., ADELMANN, P., CZIZEK, G. 1993. Phys. Rev. Lett. 71, 2481.
- BURNS, G. 1977. Introduction to group theory with applications, 1st edition (Academic Press Inc., New York).
- CHANGKANG, C., WATTS, B.E., WANKLYN, B.M., THOMAS, P. 1988. Solid State Comm. 66, 611.
- CHEN, J.W., CHOU, W.-C. 1990. Physica C 172, 229.
- CHATTOPADHYAY, T., BROWN P.J., KÖBLER U. 1991. Physica C 177, 294.
- CRAWFORD, M.K., KUNCHUR, M.N., FARNETH, W.E., MC CARRON III, E.M., POON, S.J. 1990. Phys. Rev. B 41, 282.
- CRUSELLAS, M.A., FONTCUBERTA, J., PINOL, A., GRENET, T., BEILE, J. 1991. Physica C 180, 313.
- DUFOUR, P., JANDL, S., THOMSEN, C., CARDONA, M., WANKLYN, B.M., CHEN, C. 1993. Phys. Rev. B 51, 1053.
- ENDO, Y., MATSUDA, M., YAMADA, K., KAKURAI, K., HIDAKA, Y., SHIRANE, G., BIRGENEAU, R.J. 1989. Phys., Rev. B 40, 7023

FRANK, J.P., JUNG, J., SALOMON, G., MINER, W.A., MOHAMED, M.A.-K., CHRZANOWSKI, J., GYGAX, S., IRWIN, J.C., MITCHELL, D.F., SPROULE, G.I. 1990. Physica C 172, 90.

FULDE, P., ZEVIN, V., ZWICKNAGL, G. 1993. Zeitschrift für Physik B 92, 133.

FULDE, P. 1994. Journal of Low Temperature Physics 95, 45.

HADJIEV, V.G., KOSTADINOV, I.Z., BOZUKOV, L., DINOLOVA, E., MATEEV, D.M. 1989. Solid State Comm. 71, 1093.

HAMADA, N., MASSIDA, S., YU, J., FREEMAN, A.J. 1990, Phys. Rev. B 42, 6238.

HEYEN, E.T., Kliche, G., KRESS, W., KÖNIG, W., CARDONA, M., RAMPF, E., PRADE, J., SHRÖDER, U., KULKARNI, A.D., DE WETTE, F.W., PINOL, S., PAUL, D. McK., MORAN, E., ALARIO-FRANCO, M.A. 1990. Solid State Comm. 74, 1299.

HUANG, Q., ZASADZINSKI, J.F., TRALSHAWALA, N., GRAY, K.E., HINKS, D.G., PENG, J.L., GREENE, R.L. 1990. Nature 347, 369.

JANDL, S., ILIEV, M., THOMSEN, C., CARDONA, M., WANKLYN, B.M., CHEN, C. 1993. Solid State Comm., 87, 609.

JANDL, S., DUFOUR, P., STRACH, T., RUF, T. CARDONA, M., NEKVASIL, V., CHANGKANG, C., WANKLYN, B.M. 1995. Phys. Rev. B 52, 1558.

JANDL, S., DUFOUR, P., STRACH, T., RUF, T., CARDONA, M., NEKVASIL, V., CHEN, C., WANKLYN, B.M., PINOL, S. 1996. Phys. Rev. B 53, 8632.

JIANG, W., PENG, J.L., LI, Z.Y., GREENE, R.L. 1993. Phys. Rev. B 47, 8151.

JONES, M.L., SHORTT, D.W., STRELING, B.W., SCHALOW, A.L., MACFARLANE, R.M. 1992. Phys. Rev. B 46, 611.

KING, D.M., SHEN, Z.X., DESSAU, D.S., WELLS, B.O., SPICER, W.E., ARKO, A.J., MARSHALL, D.S., DICARLO, J., LOESSER, A.G., PARK, C.H., RATNER, E.R., PENG, J.L., LI, Z.Y., GREENE, R.L. 1993. Phys. Rev. Lett. 70, 3159.

KIM, J.S., GASKELL, D.R. 1993. Physica C 209, 381.

KITTEL, C. 1986. Introduction to solid state physics, 6th edition (John Wiley & Sons Inc., New York), p. 404.

KRAMERS, H.A. 1930. Proc. Acad. Sci. Amsterdam 33, 959.

KWEI, G.H., CHEONG, S.-W., FISK, Z., GARZON, F.H., GOLDSTONE, J.A., THOMPSON, J.D. 1989. Phys. Rev. B 40, 9370.

LAGUNA, M.A., SANJUÁN, M.L., BUTERA, A., TOVAR, M., FISK, Z., CANFIELD, P. 1993. Phys. Rev. B 48, 7565.

LIANG, G., CHEN, J., CROFT, M., RAMANUJACHARY K.V., GREENBLATT M., HEGDE, M. 1989. Phys. Rev. B 40, 2646.

LUKE, G.M., LE L.P., STERNLIEB, B.J., UEMURA Y.J., BREWER J.H., KADONO, R., KIEFL, R.F., KREITZMAN, S.R., RISEMAN T.M., STRONACH, C.E., DAVIS, M.R., UCHIDA, S., TAKAGI, H., TOKURA, Y., HIDAKA, Y., MURAKAMI, T., GAPALAKRISHNAN J., SLEIGHT, A.W., SUBRAMANIAN M.A., EARLY E.A., MARKERT, J.T., MAPLE, M.B., SEAMAN C.L. 1990. Phys. Rev. B 42, 7981.

- LUPI, S., CALVANI, P., CAPPIZI, M., MASELLI, P., SADOWSKI, W., WALKER, E. 1992. Phys. Rev. B 45, 12470.
- LYNN, J.W., SUMARLIN, I.W., SKANTHAKUMAR, S., LI, W.-H., SHELTON, R.N., PENG, J.L., FISK, Z., CHEONG, S.-W. 1990. Phys. Rev. B 41, 2569.
- LYNN, J.W., SUMARLIN, I.W., NEUMANN, D.A., RUSH, J.J., PENG, J.L., LI, Z.Y. 1991. Phys. Rev. Lett. 66, 919.
- MARION, J.B., HEALD, M.A. 1980 Classical Electromagnetic Radiation, 2nd edition (Academic Press Inc., Orlando).
- MARIN, C., HENRY, J.Y., BOUCHERIE, J.X. 1993. Solid State Comm. 86, 425.
- MASSIDA, S., HAMADA, N., YU, J., FREEMAN, A.J. 1989. Physica C 157, 571.
- MORAN, E., NAZZAL, A.I., HUANG, T.C., TORRANCE, J.B. 1989. Physica C 160, 30.
- ORERA, V.M., SANJUÁN, M.L., ALCALA, R., FONTCUBERTA, J., PINOL, S. 1990. Physica C 168, 161.
- PERKINS, J.D., GRAYBEAL, J.M., KASTNER, M.A., BIRGENEAU, R.J., FALCK, J.P., GREVEN, M. 1993. Phys. Rev. Lett. 71, 1621.
- PINOL, S., FONTCUBERTA, J., MIRAVITLLES, C., PAUL, D.McK. 1990. Physica C 165, 265.
- POPOV, V.N., VALCHINOV, V.L. 1990. Physica C 172, 260.

RADAELLI, P.G., JORGENSEN, J.D., SCHULTZ, A.J., PENG, J.L., GREENE, R.L. 1994. Phys. Rev. B 49, 15322.

REEDYK M., TIMUSK, T. 1992. Phys. Rev. Lett. 69, 2705.

REEDYK M., TIMUSK, T., XUE, J.S., GREEDAN, J.E. 1992. Phys. Rev. B 45, 7406.

SANJUÁN, M.L., LAGUNA, M.A., PINOL, S., CANFIELD, P., FISK, Z. 1992. Phys. Rev. B 46, 8683.

SANJURJO, J.A., MARTINS, G.B., PAGLIUSO, P.G., GRANADO, E., TORRIANI, I., RETORRI, C., OSEROFF, S., FISK, Z. 1995. Phys. Rev. B 51, 1185

SCHULTZ, A.J., JORGENSEN, J.D., PENG, J.L., GREENE, R.L. 1996. Phys. Rev. B 53, 5157.

SKANTHAKUMAR, S., ZHANG, H., CLINTON, T.W., LI, W.-H., LYNN, J.W., FISK, Z., CHEONG, S.W. 1989, Physica C 160, 124.

SKANTHAKUMAR, S., LYNN, J.W., PENG, J.L., LI, Z.Y. 1993. Phys. Rev. B 47, 6173.

SOBOLEV, V.L., PASHKEVICH, Y.G., HUANG, H.L., VITEBSKII, I.M., BLINKIN, V.A., 1995. Phys. Rev. B 51, 1010.

STADLOBER B., KRUG, G., NEMETSCHEK, R., HACKL, R., COBB, J.L., MARKERT, J.T. 1995. Phys. Rev. Lett. 74, 4911.

SUGAI, S., KOBAYASHI, T., AKIMITSU, J. 1989. Phys. Rev. B 40, 2686.

SUZUKI, K., KISHIO, K., HASEGAWA, T., KITAZAWA, K. 1988. Physica C 166, 357.

TAJIMA, S., IDO, T., ISHIBASHI, S., EISAKI, H., MIZUO, Y., ARIMA, T., TAKAGI, H., UCHIDA, S. 1991. Phys. Rev. B 43, 10496.

TAKAGI, H., UCHIDA, S., TOKURA, Y. 1989. Phys. Rev. Lett. 62, 1197.

TARASCON, J.-M., WANG, E., GREENE, L.H., BAGLEY, B.G., HULL, G.W., WANG, Z.Z., JING, T.W., CLAYHOLD, J., BRAWNER, D., ONG, N.P. 1989. Phys. Rev. B 40, 4494.

THURSTON, T.R., MATSUDA, M., KAKURAI, K., YAMADA, K., ENDOH, Y., BIRGENEAU, R.J., GEHRING, P.M., HIDAKA, Y., KASTNER, M.A., MURAKAMI, T., SHIRANE G. 1990. Phys. Rev. Lett. 65, 263.

TOKURA, Y., TAKAGI, H. et UCHIDA, S. 1989. Letters to Nature 337, 345.

UCHIDA, S., TAKAGI, H., TOKURA, Y., 1989. Physica C 162-164, 1677.

WANG, E., TARASCON, J.M., GREEN, L.H., HULL, G.W. 1990. Phys. Rev. B 41, 6582.

WEINBERG, S. 1995. The Quantum Theory Of Fields, Volume I Foundations (Cambridge University Press, Cambridge), p. 81.

WU, D.H., MAO, J., MAO, S.N., PENG, J.L., XI, X.X., VENKATESAN, T., GREENE, R.L., ANLAGE, S. 1993. Phys. Rev. Lett. 70, 85.

ZHANG, J.G., BI, X.-X., McRAE, E., EKLUND, P.C., SALES, B.C., MOSTOLLER, M. 1991. Phys. Rev B 43, 5389.